



THÈSE

En vue de l'obtention du grade

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

L'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Présentée et soutenue par :

Jonathan BOUILLONNEC

le 17/07/2015 à l'Orme des Merisiers (CEA Saclay)

Titre :

Elaboration et étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux constitués de nanotubes de carbone verticalement alignés

École doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés (MEGeP)

Spécialité : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unités de recherche :

(i) Institut Clément Ader, FRE CNRS-3687

(ii) Laboratoire LEDNA, UMR CNRS-3685 NIMBE, IRAMIS, DSM, CEA Saclay, Université Paris-Saclay

(iii) Laboratoire LMSA, SDMT, DEA, CEA Gramat

Directeur/trice (s) de Thèse :

Martine MAYNE-L'HERMITE, Ingénieur chercheur CEA

Philippe OLIVIER, Professeur à l'Université Toulouse 3 – Paul Sabatier

Gérard BERNHART, Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

Jury :

Philippe POULIN, Directeur de recherche au CNRS au CRPP de Bordeaux (Rapporteur)

Frédéric JACQUEMIN, Professeur à l'Université de Nantes (Rapporteur)

François LE NORMAND, Directeur de recherche au CNRS au laboratoire ICUBE à Strasbourg (Examinateur)

Martine MAYNE-L'HERMITE, Ingénieur chercheur au NIMBE du CEA Saclay (Examinateur)

Philippe OLIVIER, Professeur à l'Université Toulouse 3 – Paul Sabatier (Examinateur)

Gérard BERNHART, Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (Examinateur)

Mathieu PINAULT, Ingénieur chercheur au NIMBE du CEA Saclay (Invité)

Gaël LE BLANC, Ingénieur chercheur au LMSA du CEA Gramat (Invité, encadrant de thèse CEA)

A mes grands-parents,

A ma mère,

A toutes celles et à tous ceux qui ont fait de moi une personne meilleure,

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe POULIN ainsi que Monsieur Frédéric JACQUEMIN d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse et de juger mes travaux, ainsi que pour leurs questions, remarques et commentaires avisés le jour de la soutenance.

Je remercie également Monsieur François LE NORMAND d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, pour avoir apporté des corrections pertinentes à mon mémoire et pour ses suggestions lors des questions à l'issue de ma soutenance.

Mes remerciement s'adressent ensuite à Cécile REYNAUD, Thierry CUTARD, directeurs respectifs du laboratoire Edifices Nanométriques LEDNA (NIMBE/IRAMIS/DSM/CEA Saclay), de l'Institut Clément Ader (ICA) site d'Albi, ainsi qu'à Marc SARTOR et Philippe OLIVIER, directeurs successifs de l'ICA site de Toulouse, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif, pour la mise à disposition des moyens d'élaboration, de caractérisation et d'essais employés dans ces travaux, pour m'avoir soutenu financièrement (conférences, prestations/collaborations externes) et pour leur faculté à toujours encourager et prendre des nouvelles de tous les doctorants dont ils ont la responsabilité.

Je tiens à présent à rendre un hommage appuyé à mes deux directeurs de thèse, Martine MAYNE-L'HERMITE et Philippe OLIVIER. Il est de coutume de dire que la vie est faite de rencontres qui nous inclinent plus ou moins à nous rendre meilleurs, plus sages et à nous enrichir intellectuellement ; néanmoins très rares sont celles qui, au-delà du facteur réussite inhérent à tout travail de thèse, nous poussent à vouloir nous améliorer constamment, à régulièrement repousser nos limites et sortir d'un relatif confort, qui nous conduisent à remettre en cause des certitudes établies, et qui font jaillir en nous de nouvelles idées ou hypothèses qui ne nous seraient sans elles jamais venues à l'esprit. Ce travail de thèse est ainsi avant tout le fruit d'échanges et de discussions avec deux personnes extrêmement complémentaires et avec lesquelles j'ai eu l'honneur et le plaisir de travailler dans la bonne humeur. Martine et Philippe, je vous remercie sincèrement pour m'avoir fait confiance pour ce sujet de thèse multidisciplinaire, pour votre disponibilité permanente, votre sens de l'écoute et du dialogue, vos conseils avisés, votre capacité à synthétiser des idées et à retirer des conclusions à partir de résultats à première vue contradictoires, pour m'avoir toujours encouragé de manière positive lors des inévitables périodes nébuleuses de doute de la thèse, pour m'avoir laissé une très grande autonomie dans les directions que j'ai voulu explorer, pour vous être toujours efforcés de m'aider à répondre aux questions importantes auxquelles je ne parvenais pas à trouver de réponse cohérente, pour m'avoir constamment obligé à raisonner en valeurs moyennes pour en déduire des tendances fiables et représentatives (en termes de caractéristiques et de propriétés), et enfin pour votre encadrement très chaleureux du début à la toute fin de ma thèse. J'ai bien entendu encore des efforts de synthèse à accomplir, mais je pense m'être amélioré au cours de ces trois années à vos côtés et je promets que je vais continuer à œuvrer en ce sens.

Je remercie également avec force mes encadrants de thèse respectifs Gerard BERNHART (à l'ICA Albi) et Mathieu PINAULT (LEDNA/NIMBE/IRAMIS/DSM/CEA Saclay) pour votre encadrement exemplaire, pour m'avoir épaulé tout au long de cette thèse (aussi bien au niveau matériel que scientifique), pour m'avoir accordé une grande indépendance, pour vos idées, recommandations et encouragements, et pour vous être montrés disponibles à chaque fois que j'ai eu besoin de faire appel à vous. Merci en particulier à Mathieu pour nos nombreux échanges sur les synthèses parfois récalcitrantes du grand four de synthèse et à Gerard pour m'avoir dirigé vers les personnes adéquats lorsque l'environnement du laboratoire ne me permettait pas d'arriver à mes fins.

Par ailleurs je remercie mes tuteurs de thèse successifs Michel GARDOU et Gaël LE BLANC (LMSA/SDMT/DEA/CEA Gramat), pour votre soutien technique, vos propositions et suggestions lors des réunions d'avancement de thèse, et pour les collaborations réalisées avec certains ingénieurs du CEA Gramat.

Je remercie également Pierre BRUGUIERE (assistant scientifique du CEA Gramat) pour avoir eu la volonté de monter ce dossier de thèse original et assez complexe avec la région Midi-Pyrénées et mes directeurs et encadrants de thèse, et pour m'avoir toujours très bien accueilli les (trop) rares fois où j'ai pu me rendre à Gramat durant ces trois années et demi (en particulier pour les journées annuelles des doctorants).

Je remercie de fait Messieurs Eric BUZAUD et Jacques PETIT (LMSA/SDMT/DEA/CEA Gramat) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, ainsi que Messieurs Didier BESNARD et Jacques AUTHESSE (directeurs successifs du CEA Gramat) pour avoir validé le financement de mon sujet de thèse, et Marie-Christine BERGOUNIOUX (suivi administratif).

Je remercie le CEA Gramat pour m'avoir cofinancé tout au long de ces trois années, la région Midi-Pyrénées (à double titre) pour le cofinancement de ma thèse et celui du projet ARCON auquel celle-ci était rattaché, la région Ile-de-France pour sa participation à l'achat du MEB-FEG du laboratoire LEDNA ainsi que l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC) pour m'avoir supporté financièrement afin de participer à une conférence internationale à Montréal ainsi qu'à une école thématique à Piriac-sur-Mer.

Je vais à présent remercier l'ensemble des collaborateurs externes qui ont fortement contribué à l'établissement de certains des résultats décrits dans ce manuscrit. Un grand merci pour commencer à Olivier FUDYM, Denis MARTY, Fiona BELFIO et Mert SINAN TURGUT (laboratoire RAPSODEE à l'EMAC) pour votre aide et vos conseils dans les mesures thermiques effectuées à la fois par Hot Disk et au moyen de la caméra infra-rouge par flash laser. Merci en particulier à Olivier pour avoir trouvé le temps de traiter du Brésil les données des fichiers des mesures réalisées sur les échantillons nanocomposites 1D de faible épaisseur malgré ses nouvelles fonctions au CNRS (juste à temps pour que je puisse intégrer les résultats dans le manuscrit). Merci également à Nora IMLYHEN (RAPSODEE) pour m'avoir formé aux attaques chimiques à l'acide sulfurique sur composites à matrice organique, ainsi que Séverine PATRY pour les mesures statiques et dynamiques de mouillabilité sur tapis de NTCs.

Je remercie également Mickaël BOUHIER (LAPA/NIMBE/IRAMIS/DSM/CEA Saclay) pour m'avoir formé sur le spectromètre Raman (dans l'optique de caractériser la structure cristalline de mes échantillons) et pour sa disponibilité.

Je remercie Pierre-François ORFILA et Claudine CHALEIL (SPEC/IRAMIS/DSM/CEA Saclay) pour m'avoir formé aux règles de sécurité dans une salle blanche et initié à la gravure sèche ionique RIE.

Je remercie Emmanouil KATSOTAKIS et Maïté PATERNOSTRE (SB2SM/IBITEC-S/DSV/CEA Saclay) pour leur formation et pour m'avoir laissé utiliser de nombreuses fois leur MET.

Je tiens ensuite à remercier Emeline CHARON pour son savoir-faire en microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) et les micrographies délicates qu'elle a spécialement réalisées pour moi toute une journée sur mes quatre différents types de NTC, ainsi que Messieurs Jean-Noël ROUZAUD (Laboratoire de Géologie de l'ENS Paris - UMR 8538) et Pierre-Eugène COULON (LSI/Ecole Polytechnique) pour l'accès aux MET-HR des deux laboratoires respectifs dont ils font partie.

Je remercie également Patrick REY, Alain FANGET et Michel GARDOU (LMSA/SDMT/DEA/DAM/CEA Gramat) pour les mesures réalisées par microtomographie X.

Je remercie Jean-Marie MORVAN (expert mesures en contrôle non destructif, plateforme CANOE à Bordeaux) pour avoir caractérisé mécaniquement par ultrasons trois de mes échantillons nanocomposites représentatifs.

Je remercie par ailleurs Didier MESNIER et Yohan LEDRU (gérant et responsable R&T de la société MECANO ID®, Toulouse) pour leur contribution au projet ARCON ainsi que pour leur implication lors des réunions d'avancement annuelles relatives à celui-ci.

Je souhaiterais bien entendu remercier l'ensemble des collègues de mes laboratoires respectifs qui ont pu contribuer à mes travaux de thèse, que ce soit sur les plans scientifiques, techniques, administratifs, philosophiques et autres... Concernant le LEDNA au CEA Saclay, je tiens particulièrement à remercier l'ensemble des membres (actuels et passés) de l'équipe NT-team pour leur bonne humeur quasi-légendaire, leur disponibilité et leurs compétences respectives au quotidien: Dominique PORTERAT, Nicolas DEBSKI, Olivier DUIGOU, Emeline CHARON, Stéphanie PATEL, Nadège REY, Thomas GABARD, Maï Phuong NGHIEM, Jérémy DESCARPENTERIES, Gwénaél BOURDEAU, Houssem DJEBBI, Florent TATARD, Mélanie FERRIE, Ibtissam BEKRAR, Marie KAYSER, Fayçal KSAR, Syrine KERFAÏ, Xuan-Tinh THAN, Marina PORCHER, Marion LANDRY et Lynda BELKADI. Une mention spéciale s'adresse à mon collègue du bureau 249A Nico BG (alias le pêcheur obsessionnel de carnassiers) avec lequel les sujets de discussion, de stimulation cérébrale et de franche rigolade ont été innombrables (à propos de nos travaux de thèse respectifs, mais pas seulement loin de là) et ont vraiment rendu géniales ces années, ainsi qu'à Steffi la Prêtresse du Nano (vénérée par tous les thésards du LEDNA) également Reine du Potin « people » pour tous ces bons moments passés ensemble au labo, pour son altruisme, sa bonne humeur permanente et son rire communicatif.

Je tiens également à remercier Aurélie HABERT, Véronique GEREZCY et Jacqueline BANDURA pour leur aide respective (commandes, missions, dossiers administratifs), André FILLON et Didier GUYADER (à l'atelier mécanique) ainsi que Sarah KIEFFER et Gilles LECHEVALLIER (les « électriciens ») pour leur grande disponibilité, leurs dépannages efficaces, leur fiabilité et toutes leurs bonnes idées, Bruno COLTRINARI le verrier pour son savoir-faire unique et sa bonne humeur, ainsi que tous les autres membres du LEDNA avec lesquels j'ai pu avoir des échanges (intra- et extra-scientifiques) très intéressants (Elodie, Sarah, Briac, Xi, Harold, Julien, Henri...).

Concernant l'Institut Clément Ader au site d'Albi, je tiens particulièrement à remercier Serge TOVAR (expert ès-MEB environnemental et ès-métallographie/polissage), Karim CHOQUET et Fabrice ROSSI (imprégnation de résine par infusion, essais de traction), Jean-Michel MOUYS et Didier ADE (acquisitions dynamiques par jauge de déformation et corrélation d'images numériques, réglage à la caméra haute résolution), Jean-Noël PERIE (discussion concernant les essais de compression sur mini-piliers), Thomas POTTIER (mise en place du microscope numérique pour suivi de la déformation en compression par corrélation d'images numériques), Cédric BELLOT (attaques chimiques à l'acide sur composites), Abdelmagid EL BAKALI (mesures au spectromètre infrarouge), ainsi que Sabine LE ROUX, Thomas PAPAÏX, Vincent LUCIN, Jean-Paul ARCENS, Christine ROLLAND, Mehdi SALEM et Rémi GILBLAS pour leur aide, leur savoir-faire, leurs idées et leur bonne humeur respective. Pour le site de Toulouse, je tiens spécialement à remercier Tuan-Linh NGUYEN et Nathalie GLEIZE-ROCHER pour leur formation respective au microflash laser, à la DSC modulée et à la TMA, ainsi que pour certains essais réalisés en mon absence. Je remercie également Thierry MARTIN et Michel LABARRERE (ISAE Supaéro-ICA) pour leur formation à l'utilisation du nanoindenteur et leur disponibilité, ainsi que Thierry IMART pour l'étude de sécurité réalisée sur le nanoindenteur en question vis-à-vis du risque nanométrique, et Didier MIRABEL pour l'élaboration du capotage de confinement en Plexiglas®.

Parmi les doctorants actuels et passés, je remercie tous ceux et toutes celles avec lesquelles j'ai pu avoir des échanges fructueux (pour la thèse et en-dehors), particulièrement Maxime BOULANGHIEN, Ludovic CHEVALLIER, François BOYER, Bénédicte REINE, Yves DAVILA, Ihab EL SAWI, Marie POITRIMOLT, Raffaele D'ELIA, Renaud JULIEN, Charline LE NUE, Ilisio VIANA do ESPIRITO SANTO, Igor JOVANCEVIC, Sylvain CORVELEYN, Karin FARIA PINHO (pardon à ceux que j'oublie de nommer). Je remercie enfin tous les autres membres de l'Institut Clément Ader qui ont pu participer de près ou de loin, consciemment ou pas, au bon déroulement de ma thèse. Je tiens à adresser une mention spéciale à Serge, Mehdi et Maxime dont le bons sens, la profondeur d'analyse et le degré de réflexion m'ont rendu moins naïf, plus conscient et plus nuancé dans ma façon d'appréhender la vie, les relations humaines et certains sujets sortant du cadre de la bien-pensance et du conformisme contemporains.

Je tiens enfin à remercier ma famille, mes ami(e)s bretons, bordelais, franciliens, de classe prépa, d'école d'ingénieur et d'ailleurs, et à mes nombreux partenaires de tennis pour leur disponibilité, leur fidélité, leur constance et pour tous les bons moments passés au cours de ces trois années et demi riches en émotions. Merci également à Roger Federer, Rafael Nadal et Novak Djokovic pour tous ces moments tennistiques d'anthologie qu'ils nous font vivre depuis plus de 10 ans maintenant.

On ne peut jamais le prédire sur le moment, mais j'espère sincèrement que la toute petite pierre apportée à l'édifice de la science des nanomatériaux que constitue ce manuscrit de thèse débouchera un jour sur quelque chose de tangible et de réellement utile,

Merci encore à toutes et à tous, et à présent bonne lecture...

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Table des matières | 10 |
| Abréviations : | 15 |
| Introduction générale | 17 |
| Chapitre 1: Synthèse bibliographique | 21 |
| 1.1. Introduction de l'étude bibliographique | 23 |
| 1.2. Synthèse et propriétés des nanotubes de carbone..... | 23 |
| 1.2.1. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone | 23 |
| 1.2.2. Propriétés mécaniques du nanotube de carbone..... | 25 |
| 1.2.3. Propriétés thermiques du nanotube de carbone..... | 26 |
| 1.3. Les matériaux composites à base de NTCs | 28 |
| 1.3.1. Les différents types de matériaux composites multifonctionnels | 28 |
| 1.3.2. Voies d'élaboration et méthodes de densification des composites à NTCs verticalement alignés | 29 |
| 1.4. Les propriétés mécaniques des tapis de NTCs alignés secs et des nanocomposites 1D | 31 |
| 1.4.1. Tapis de NTCs verticalement alignés secs | 32 |
| 1.4.2. Nanocomposites 1D constitués de tapis de NTCs verticalement alignés | 37 |
| 1.4.3. Conclusions sur les propriétés mécaniques | 43 |
| 1.5. Les propriétés thermiques des tapis de NTCs alignés et des nanocomposites 1D | 44 |
| 1.5.1. Les régimes de conduction thermique au sein des NTCs individuels et des tapis de NTCs alignés | 44 |
| 1.5.2. Principaux facteurs limitant le transfert thermique au sein des tapis de NTCs alignés | 46 |
| 1.5.3. Synthèse des propriétés thermiques des tapis de NTCs verticalement alignés | 49 |
| 1.5.4. Autres géométries de NTCs alignés | 54 |
| 1.5.5. Propriétés thermiques des nanocomposites 1D constitués de NTCs verticalement alignés | 55 |
| 1.5.6. Conclusion sur les propriétés thermiques | 59 |
| 1.6. Bilan de l'étude bibliographique | 60 |
| Références bibliographiques n°1 : | 62 |
| Chapitre 2 : Techniques expérimentales | 75 |
| 2.1. Synthèse de tapis de NTC verticalement alignés par CVD d'aérosol | 77 |
| 2.2. Traitements thermiques à haute température..... | 81 |
| 2.3. Les techniques d'imprégnation des tapis de NTCs alignés par des matrices époxy | 81 |
| 2.3.1. Voie liquide par immersion..... | 81 |
| 2.3.2. Infusion | 82 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4. Les techniques d'analyse morphologique par microscopie électronique..... | 84 |
| 2.4.1. Microscopie électronique à balayage | 84 |
| 2.4.2. Microscopie électronique en transmission | 85 |
| 2.5. Les techniques d'analyse physico-chimique et structurale | 86 |
| 2.5.1. La spectroscopie de diffusion Raman | 86 |
| 2.5.2. L'analyse thermogravimétrique sous air/argon | 89 |
| 2.6. Techniques de détermination de la masse volumique des tapis de NTC verticalement alignés et des NTC individuels..... | 90 |
| 2.6.1. La pycnométrie à hélium..... | 90 |
| 2.6.2. La pesée hydrostatique | 91 |
| 2.7. Les techniques de mesure des propriétés mécaniques..... | 91 |
| 2.7.1. Les essais de traction et compression par corrélation d'images numériques | 91 |
| 2.7.2. Essais de nanoindentation | 95 |
| 2.7.3. Caractérisation mécanique aux ultra-sons | 97 |
| 2.8. Les techniques de mesure des propriétés thermiques | 99 |
| 2.8.1. La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (ou IRTF) | 99 |
| 2.8.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 100 |
| 2.8.3. La méthode « Hot Disk » | 102 |
| 2.8.4. La méthode flash laser en face arrière..... | 103 |
| Références bibliographiques n°2 : | 106 |

Chapitre 3 : Synthèse de tapis de NTCs alignés et caractérisations physico-chimiques. 111

| | |
|--|------------|
| 3.1. Synthèse des tapis de NTCs verticalement alignés | 114 |
| 3.1.1. Optimisation de la configuration du dispositif de CVD | 114 |
| 3.1.2. Synthèses sous argon seul | 118 |
| 3.1.3. Synthèses sous argon / hydrogène | 123 |
| <i>i) Synthèses sous argon/hydrogène (10 % vol.)</i> | <i>125</i> |
| <i>ii) Synthèses sous argon/hydrogène (30 % vol.)</i> | <i>127</i> |
| 3.2. Caractérisations physico-chimiques des différents tapis de NTCs alignés..... | 135 |
| 3.2.1. Détermination de la teneur résiduelle en fer et tenue en température | 136 |
| 3.2.2. Détermination du diamètre des NTCs | 137 |
| 3.2.3. Détermination de la masse volumique des tapis de VACNT et des NTC individuels | 141 |
| 3.2.4. Etude de la structure des différents types de tapis de VACNT | 146 |
| <i>i) Caractérisation morphologique par MEB-FEG</i> | <i>146</i> |
| <i>ii) Analyse structurale par MET HR</i> | <i>147</i> |
| <i>iii) Analyse structurale par spectroscopie Raman.....</i> | <i>150</i> |

| | |
|---|------------|
| Conclusion n°1: | 158 |
| Références bibliographiques n°3 : | 160 |
| Chapitre 4: Elaboration et caractérisation de nanocomposites 1D « tapis de NTCs alignés / matrice époxy » | 163 |
| 4.1. Elaboration de nanocomposites constitués de tapis de NTCs verticalement alignés | 165 |
| 4.1.1. Mesures de mouillabilité des faces et tranches de tapis de NTCs alignés par les différentes résines époxy employées | 165 |
| 4.1.2. Nanocomposites 1D préparés par imprégnation en voie liquide (matrice EPON) | 168 |
| 4.1.3. Nanocomposites 1D préparés par infusion (matrice SICOMIN et RTM 6) | 170 |
| 4.1.4. Traitement de surface (polissage et gravure ionique réactive (RIE)) | 171 |
| 4.2. Elaboration de composites constitués de NTCs aléatoirement répartis | 175 |
| 4.2.1. Dispersion de NTCs alignés en milieu aqueux..... | 175 |
| 4.2.2. Préparation des composites « NTCs dispersés / RTM 6 » | 178 |
| 4.3. Caractérisations physico-chimique et morphologique des nanocomposites « nanotubes de carbone / matrice époxy » | 180 |
| 4.3.1. Observations morphologiques des différents nanocomposites à NTCs alignés et aléatoirement répartis..... | 180 |
| 4.3.2. Détermination de la masse volumique et de la porosité des nanocomposites « nanotubes de carbone / époxy » ... | 187 |
| 4.3.3. Tenue à la température et rapports volumiques matrice époxy/tapis de VACNT des composites 1D préparés | 194 |
| i) <i>Comportement en température des trois types de nanocomposites « NTCs alignés / époxy » sous air synthétique et sous argon</i> | 195 |
| ii) <i>Détermination du rapport volumique “matrice époxy / NTCs alignés”</i> | 197 |
| Conclusion n°2 et perspectives : | 199 |
| Références bibliographiques n°4 : | 201 |
| Chapitre 5 : Propriétés mécaniques et thermiques des tapis de NTCs alignés (VACNT) et des composites « VACNT / époxy » | 203 |
| 5.1. Propriétés d’indentation des nanocomposites 1D « NTCs alignés / époxy » dans les deux directions d’anisotropie principales | 205 |
| 5.1.1. Propriétés d’indentation de chacune des faces de composites poli-miroir « tapis de NTCs alignés / époxy » (échantillons de dimensions 15 x 15 mm) | 207 |
| 5.1.2. Propriétés d’indentation sur la tranche poli-miroir de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » (échantillons de dimensions 15 x 15 mm) | 213 |
| 5.1.3. Propriétés d’indentation de chacune des faces de composites poli-miroir « tapis de NTCs alignés / époxy » (échantillons de dimensions 120 x 50 mm) | 215 |
| 5.1.4. Indentations Berkovich sur chacune des faces composites poli-miroir « tapis de NTCs aléatoirement réparties / époxy » (pastilles cylindriques de diamètre inférieur à 40 mm) | 219 |

| | |
|--|------------|
| 5.2. Caractéristiques élastiques des nanocomposites « tapis de NTCs alignés / époxy » mesurées par ultrasons... | 221 |
| 5.3. Propriétés mécaniques de compression sur des mini-piliers composites (sens longitudinal // à l'axe des NTCs) | 223 |
| 5.4. Bilan sur les propriétés mécaniques des nanocomposites 1D « VACNT / époxy » | 227 |
| 5.5. Propriétés optiques des nanocomposites 1D et de leurs constituants individuels | 229 |
| 5.6. Chaleurs spécifiques des composites « NTCs / époxy » et de chacun de leurs constituants | 231 |
| 5.6.1. Détermination du Cp des tapis de VACNT secs et des matrices époxy | 231 |
| 5.6.2. Détermination du Cp des nanocomposites VACNT/époxy | 234 |
| 5.7. Diffusivité et conductivité thermiques des tapis de NTCs alignés secs alignés et des matrices époxy | 235 |
| 5.7.1. Diffusivité et conductivité thermiques des matrices époxy | 236 |
| 5.7.2. Diffusivité et conductivité thermiques longitudinales des tapis secs de VACNT-25 et VACNT-50 (à température ambiante) | 236 |
| 5.7.3. Propriétés thermiques longitudinales des NTCs individuels constituant les tapis de NTCs alignés (à température ambiante) | 240 |
| 5.7.4. Effet de la température et des caractéristiques des tapis de NTCs alignés sur la diffusivité et la conductivité thermique longitudinale | 242 |
| 5.8. Diffusivité et conductivité thermiques des nanocomposites 1D tapis de VACNT / époxy et NTC aléatoirement dispersés / époxy | 244 |
| 5.8.1. Détermination des propriétés thermiques longitudinales des différents composites « NTCs / époxy » par la technique du flash LASER | 244 |
| 5.8.2. Propriétés thermiques longitudinales des NTCs individuels constituant les composites tapis de NTCs alignés / époxy (à température ambiante) | 250 |
| 5.8.3. Effet de la température et des caractéristiques principales des tapis de NTCs alignés enrobés sur les propriétés thermiques longitudinales des composites tapis de NTCs alignés / époxy | 253 |
| 5.8.4. Détermination des propriétés thermiques longitudinales et transverses de composites « tapis de NTCs alignés bruts / époxy » de grande dimension à température ambiante selon une méthode par contact (Hot Disk) | 254 |
| 5.9. Bilan sur les propriétés thermiques des tapis de NTCs alignés et des composites « tapis de NTCs alignés / époxy » | 257 |
| Références bibliographiques n°5 : | 259 |
| Conclusion générale et perspectives | 263 |
| Annexes | 271 |

Abréviations :

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) : dépôt chimique catalytique en phase vapeur

C_f : fibres de carbone

ICA : Institut Clément Ader

LEDNA : Laboratoire Edifices Nanométriques

LPM : Libre Parcours Moyen

(M)DSC ((Modulated) Differential Scanning Calorimetry) : Calorimétrie Différentielle (Modulée) à Balayage

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET(HR) : Microscopie Electronique en Transmission (à Haute Résolution)

MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) : nanotube de carbone multi-feuillet

NIMBE : Service Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie

NTC : Nanotube de Carbone

PyC : pyrocarbone ou carbone pyrolytique

RIE : Gravure Ionique Réactive

SWCNT (Single-Walled Carbon Nanotube) : nanotube de carbone mono-feuillet

US : Ultrasons

USB : Unité Structurale de Base

VACNT (Vertically aligned Carbon Nanotubes): nanotubes de carbone verticalement alignés

VACNT-50 (Ar) : nanotubes de carbone de diamètre externe moyen voisin de 50 nm obtenus sous argon à 850 °C

VACNT-50 (Ar/H₂ (10 % vol. H₂)) : nanotubes de carbone de diamètre externe moyen voisin de 50 nm obtenus sous argon/hydrogène (10 % vol.) à 800 °C

VACNT-25 : nanotubes de carbone de diamètre externe moyen voisin de 25 nm obtenus sous argon/hydrogène (30 % vol.) à 800 °C

UD : unidirectionnel

Introduction générale

Le besoin de multifonctionnalité en termes de propriétés est apparu depuis plusieurs années, notamment dans les secteurs aéronautique et aérospatial. En effet au niveau de certaines pièces, la tenue mécanique et la légèreté ne sont plus les deux seuls paramètres suffisants au regard des innovations souhaitées par les concepteurs de ces secteurs. La tenue à la foudre, la dissipation de chaleur, le blindage électromagnétique, la tenue aux impacts, la capacité des pièces composites à être recyclées voire réutilisées après réparation deviennent ou redeviennent peu à peu des priorités au niveau desquelles se concentrent de nouveaux efforts. Cela impose de développer de nouveaux types de matériaux composites présentant des structures, des échelles et des natures différentes par rapport à ceux existant à l'heure actuelle.

Dans ce contexte, les nanotubes de carbone (NTC) sont largement considérés en tant que matériaux innovants car ils présentent des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles. Ils sont notamment intégrés à des matrices de nature différente, en particulier à des matrices organiques, afin de leur conférer un caractère multifonctionnel. Les architectures composites intégrant des NTC peuvent être principalement classées selon leur forme ou selon l'arrangement des NTC au sein de la matrice. Ainsi, on distingue :

- ✓ Les nanocomposites à NTC aléatoirement répartis : les NTC sont utilisés en tant que nanofibres courtes et dispersés aléatoirement au sein de différentes matrices, majoritairement organiques [Gojny, 2005];
- ✓ Les nanocomposites à NTC alignés: les NTC peuvent être alignés horizontalement au sein de la matrice [Ogasawara, 2011], ou bien être intégrés au sein de celle-ci sous forme de fagots ou de **tapis de NTC alignés** [Garcia, 2006]. Ce travail de thèse porte sur ce dernier type de matériau (préférentiellement aux autres) car il peut être mis en œuvre et élaboré de manière simple, parce que ses dimensions et son épaisseur peuvent être macroscopiques et pour des raisons de facilité d'étude et de manipulation ;
- ✓ Les fibres NTC/polymère qui sont composées de NTC intégrés à une matrice organique et obtenues en voie humide par filage [Badaire, 2004] ;
- ✓ Les composites multi-échelles ou hybrides mettant en jeu au moins deux types de renfort dont les gammes de taille sont très différentes (des NTC et des fibres soit quelques nanomètres et quelques micromètres en diamètre respectivement). Les NTC peuvent être dispersés au sein d'une matrice, lequel mélange va imprégner les tissus de fibres : c'est le procédé le plus employé, et simple de mise en œuvre à grande échelle [El Sawi, 2010]. Alternativement, les NTC peuvent être chimiquement greffés (par croissance CVD) ou fonctionnalisés en surface des fibres, puis l'ensemble est enrobé par la matrice [Qian, 2010], [Patel, 2013]. Enfin, une dernière possibilité en voie de développement consiste dans un premier temps à déposer des NTCs sur des tissus de fibres préalablement préimprégnés par une matrice organique, puis à imprégner un ensemble constitués d'un empilement de nappes de ces mêmes tissus par cette même matrice.

Qu'ils soient incorporés en tant que charges nanométriques isotropes ou renfort anisotrope, le rôle des NTC est de conférer un renforcement mécanique supplémentaire à la matrice et/ou au renfort fibreux, ainsi que de rendre cette matrice (organique, céramique, carbone) électriquement et thermiquement conductrice.

L'enjeu de cette thèse, co-financée par le CEA et la région Midi-Pyrénées, s'inscrit dans le contexte du développement de nanocomposites 1D multifonctionnels intégrant des nanotubes de carbone pour une utilisation dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial, et ce afin de répondre à trois problématiques essentielles qui mobilisent une recherche importante à ce jour :

- un allègement des structures, pour des questions d'économie de carburant et d'augmentation de la capacité de charges embarquées,
- une augmentation de la capacité à dissiper une quantité significative de la chaleur générée par les systèmes électroniques, en amplifiant la conductivité thermique de certaines pièces,
- un renforcement structural au moins équivalent à celui atteint avec les matériaux composites actuels, notamment ceux à base de tissus de fibres de carbone enrobés par une matrice époxy.

De plus, cette thèse est adossée au projet ARCON « Amélioration de la conduction thermique de composites pour applications spatiales par **AR**chitecture organisée de canaux **CON**ducteurs dans l'épaisseur du matériau » soutenue par la région Midi-Pyrénées, et intégrant l'Institut Clément Ader, le laboratoire RAPSODEE (Ecole des Mines d'Albi) et Mechano ID (PME). L'application potentielle recherchée dans ce projet concerne le remplacement de supports d'équipements électroniques en alliages d'aluminium par un composite « nappes de tissus de fibres de carbone THM (Très Haut Module)/époxyde » renforcé par des nanotubes de carbone alignés. Les principales fonctionnalités de ces pièces sont :

- d'évacuer la chaleur générée par conduction, convection ou rayonnement à travers la structure du support;
- d'assurer à la fois la conductivité électrique de surface et le blindage électromagnétique de l'ensemble, tout en conservant la tenue mécanique actuellement atteinte par l'alliage d'aluminium employé.

En partant du constat que les fibres de carbone sont des éléments assurant une bonne conductivité thermique ($1\,000\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) et électrique, mais que les composites fibres de carbone/époxy atteignent actuellement des valeurs de conductivité thermiques relativement limitées allant de 10 à $50\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ (dans le sens longitudinal aux fibres, c'est-à-dire dans le plan des composites constitués de nappes de fibres unidirectionnelles (UD) ou agencées en tissu multi-directionnel) du fait du caractère isolant de la résine, une approche générale a été développée. Elle consiste à contourner ce problème en incorporant des nanotubes de carbone alignés dans le sens transverse au tissu fibreux unidirectionnel afin d'assurer une continuité physique entre les fibres de carbone (typiquement dans une configuration de sandwich « nappe de tissu de fibre de carbone – tapis de VACNT – nappe de tissu de fibres de carbone » imprégné par une matrice organique de type époxy). La conductivité thermique moyenne attendue est de l'ordre de celle de l'alliage d'aluminium employé actuellement ($140\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$).

Dans ce contexte, le sujet du présent travail porte sur la préparation de composites à matrice organique contenant des nanotubes verticalement alignés, longs (facteur de forme supérieur ou égal à $20\,000$) et denses, et a pour objectif d'étudier leurs propriétés mécaniques et thermiques en vue d'une potentielle intégration future au sein d'une structure sandwich composée de tissus de fibres de carbone. La démarche a tout d'abord consisté à développer des procédés d'imprégnation de réseaux épais tapis de nanotubes de carbone multi-feuillets verticalement alignés synthétisés au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA) rattaché au service NIMBE (Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie) du CEA Saclay. La synthèse des NTCs alignés est réalisée selon le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un catalyseur, en utilisant des précurseurs sous forme d'aérosols liquides ([Mayne, 2001], [Mayne, 2002], [Pinault, 2005c]), et les matrices employées sont des nuances d'époxy. Puis les caractéristiques physico-chimiques des tapis de NTC alignés et des nanocomposites 1D ont été déterminées. Enfin, les propriétés mécaniques et thermiques des tapis de NTC alignés et des composites ont été évaluées à l'Institut Clément Ader en collaboration avec le CEA Gramat. Au sein des tapis de nanotubes alignés, nous avons essentiellement choisi de faire varier la longueur des NTC (plusieurs millimètres), leur diamètre externe moyen, la teneur volumique en NTC en conservant constante la densité en nombre de NTC par unité de surface, ainsi que la pureté et la qualité structurale des nanotubes [Pinault, 2004]. Nous avons en particulier cherché à déterminer l'effet des caractéristiques des nanotubes (longueur, diamètre moyen, densité, structure cristalline) sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux composites finaux, ainsi qu'à

mettre à profit l'alignement des nanotubes de carbone au sein de matrices dans le but d'atteindre voire améliorer les propriétés mécaniques et de conduction thermique actuellement atteintes avec d'autres types de matériaux composites employés à l'heure actuelle.

Le présent manuscrit se décompose en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art faisant la synthèse des propriétés mécaniques et thermiques des tapis de NTC verticalement alignés et des matériaux composites constitués de ces mêmes tapis de NTC verticalement alignés et de différentes matrices (de nature très majoritairement organique, et minoritairement carbonée, céramique ou métallique).

Le deuxième chapitre concerne la description du procédé de synthèse des tapis de NTC alignés et des procédés d'imprégnation de ces derniers par une matrice époxy. Sont également présentées les différentes techniques d'analyse physico-chimiques employées pour aussi bien caractériser les tapis de VACNT secs que les composites. Enfin les techniques de mesure des propriétés mécaniques et thermiques des tapis de NTCs et des composites sont explicitées.

Le chapitre 3 présente les conditions expérimentales ayant permis de synthétiser par CVD d'aérosols les différents types de tapis de NTC alignés. Puis, une analyse physico-chimique de ces différents tapis est reportée permettant ainsi de déterminer les caractéristiques clés des tapis de NTC alignés.

Le chapitre 4 est dédié d'une part, aux différentes étapes d'élaboration des nanocomposites constitués de NTC à l'état de surface poli miroir et d'autre part aux différentes caractérisations permettant notamment de juger de la bonne imprégnation des tapis de NTC alignés poreux.

Enfin le chapitre 5 comporte deux parties. La première partie est dédiée à l'étude des propriétés mécaniques des différents types de nanocomposites constitués de tapis de NTC alignés qui sont évaluées selon différentes directions. La seconde partie est consacrée à l'évaluation des propriétés thermiques des différents types de tapis de NTC alignés et des composites issus de ces derniers. L'effet des principales caractéristiques des tapis (et des NTC les constituant) sur l'ensemble de ces propriétés est quantifié et discuté.

Chapitre 1: Synthèse bibliographique

1.1. Introduction de l'étude bibliographique

Ce chapitre consacré à l'état de l'art s'appuie sur une analyse bibliographique des matériaux d'intérêt pour cette étude, à savoir:

- les nanotubes de carbone (NTC) individuels ;
- les NTC assemblés collectivement en une forme de réseau appelé tapis au niveau duquel ils sont tous alignés dans une seule et même direction verticale. Ces réseaux sont communément appelés « Vertically Aligned Carbon nanotubes » (ou VACNT en abrégé) dans la littérature ;
- ces mêmes tapis de NTC verticalement alignés dans une configuration où la totalité de l'espace intertube est remplie par des matrices de différentes natures (appelés par la suite nanocomposites 1D).

Même si les méthodes de synthèse des NTC alignés, les caractéristiques principales de ceux-ci, leur structure ou encore les méthodes d'imprégnation vont être abordées, dans un second temps l'accent est volontairement mis dans ce chapitre sur les propriétés mécaniques et thermiques des briques élémentaires constituant les composites (NTC seuls, tapis de VACNT et composite constitué de tapis de VACNT) de façon à répondre aux objectifs de ce travail en établissant un état de l'art complet sur ces aspects. Les propriétés mécaniques et thermiques de certaines autres morphologies de NTCs alignés collectivement ainsi que d'autres types de nanocomposites 1D aux valeurs plus performantes seront également mentionnées en guise de comparaison. A partir de là, il sera alors non seulement possible d'identifier les paramètres et les caractéristiques principales dont l'effet est favorable à une amélioration des propriétés mécaniques et/ou thermiques principales, mais également d'établir les gammes de valeurs moyennes de celles-ci de manière à pouvoir ultérieurement situer nos propriétés vis-à-vis de la littérature et voir comment les améliorer.

1.2. Synthèse et propriétés des nanotubes de carbone

Avant d'orienter cette étude bibliographique vers le matériau d'intérêt pour notre travail, à savoir les tapis de NTC verticalement alignés, nous allons présenter les méthodes de synthèse de nanotubes de carbone alignés qui s'appuient sur les procédés CVD (Chemical Vapour Deposition) et représentent les meilleures potentialités au plan industriel. Puis nous préciserons de manière synthétique les propriétés essentielles des nanotubes de carbone individuels. La géométrie tubulaire, la structure en plans de graphène enroulés et le facteur d'aspect très important confèrent notamment aux NTCs une combinaison de propriétés intrinsèques extrêmement intéressantes avec des grandeurs associées pouvant être très élevées, voire inégalées dans certains cas.

1.2.1. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

D'une manière générale, il est possible de classer les procédés d'élaboration des NTCs (mono et multi-parois) en deux familles principales suivant les gammes de température requises pour leur synthèse : les techniques dites hautes températures comme les méthodes par décharge d'arc électrique, d'ablation laser ou le four solaire et les techniques dites moyennes températures. Les techniques haute température consistent à sublimer du carbone à partir de graphite à des températures supérieures à 1 700 °C, puis à le condenser dans une atmosphère inerte pour former des NTCs ; elles permettent d'obtenir des nanotubes dont le niveau de pureté (présence importante de sous-produits carbonés) et le rendement de production restent assez faibles mais dont la structure cristalline comporte très peu de défauts. Elles reposent sur des procédés assez coûteux (énergie requise importante) qui ne sont que très peu exploités du point de vue industriel. A l'inverse, les techniques moyenne

température permettent d'obtenir des NTC dont le niveau de pureté est très élevé avec des rendements intéressants, mais dont la structure cristalline reste généralement plus défectueuse que celle des NTC produits par les méthodes haute température, même si récemment de nets progrès ont été obtenus. En outre la chiralité des NTC n'est pas du tout maîtrisée via ces procédés en raison de la présence d'impuretés catalytiques. Ainsi par la suite, et en lien avec le procédé utilisé dans ce travail, nous ne présentons que les méthodes moyenne température.

Ces méthodes sont, pour la plupart, basées sur le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un catalyseur ou CCVD (pour « Catalytic Chemical Vapor Deposition ») à partir de gaz ou de liquides ; elles consistent à décomposer de façon catalytique des composés carbonés (éthylène, acétylène, méthane, benzène, toluène, xylène, monoxyde de carbone, hexane, éthanol pour les plus courants) à l'état vapeur entre 500 et 1 100 °C sur des nanoparticules de catalyseurs métalliques (métaux de transition du type Fe, Ni, Co), à partir desquels la croissance des NTCs s'initie. Ces catalyseurs, eux-mêmes déposés sur des substrats inertes capables de supporter des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius sans se dilater, constituent ainsi les germes de la croissance des NTCs. Les conditions de synthèse optimales à imposer dépendent de nombreux paramètres: la température de synthèse, la nature des précurseurs carbonés et catalytiques ainsi que leurs quantités respectives, leur méthode d'introduction, la teneur et le débit du ou des gaz porteurs, le volume réactionnel...

Deux types de mécanismes de croissance ont été identifiés en tenant compte de la position de la particule catalytique par rapport au nanotube de carbone en croissance [Kumar, 2010]. Si l'adhésion des nanoparticules catalytiques à la surface du substrat est importante, celles-ci restent alors à son contact et les espèces carbonées diffusent au niveau des particules catalytiques pour ensuite précipiter à leur surface et initier ainsi la croissance d'un NTC sur leur partie supérieure: il s'agit du mécanisme de croissance dit « par la base » [Pinault, 2005b]. Si l'interaction est en revanche faible, les espèces carbonées diffusent au sein de la particule catalytique, puis la précipitation du carbone en surface de chaque particule catalytique au contact du substrat entraîne un soulèvement de celles-ci qui restent alors localisées au sommet de chaque nanotube au cours de leur croissance : il s'agit du mécanisme de croissance dit « par le haut ».

Indépendamment du mécanisme de croissance proprement dit, il existe deux voies principales de synthèse ayant chacune ses avantages et ses inconvénients. La première consiste à effectuer un pré-dépôt du catalyseur sur le substrat de croissance, puis à envoyer la source carbonée (quasi-systématiquement sous forme gazeuse) afin de faire croître les NTCs en deux étapes successives. C'est le procédé le plus employé car il permet de contrôler à la fois la localisation précise, la forme des zones et la géométrie (micro voire millimétrique) de croissance des nanotubes (la plupart du temps grâce au dépôt d'un « pattern » ou motif par lithographie, ou par dépôt physique en phase gazeuse (EBPVD) associé à un masque lors du pré-dépôt) ainsi que les caractéristiques souhaitées pour ceux-ci par le biais d'une maîtrise de la distribution spatiale et de la taille des particules. Cependant il est systématiquement limité par une saturation progressive (ou empoisonnement) des particules catalytiques par le carbone qui les recouvre d'une couche amorphe inhibant toute croissance. L'ajout de vapeur d'eau ou d'autres constituants (H_2 , NH_3) au gaz porteur peut permettre de limiter, retarder, empêcher ce phénomène, voire même d'augmenter les vitesses de croissance à des valeurs supérieures à 100 $\mu m/min$ [Hata, 2004]. Il arrive également que l'activité thermique de ce même catalyseur vis-à-vis des vapeurs carbonées s'amoiendrisse d'elle-même, ralentissant voire arrêtant complètement toute formation de NTCs.

La seconde voie, moins couramment employée, a lieu en une seule étape via un apport en continu et simultané en source carbonée et en précurseur catalytique. L'intérêt est de favoriser une alimentation du taux de particules catalytiques simultanément à celles des molécules carbonées, de manière à maintenir une vitesse de croissance constante sur des durées importantes au sein du réacteur de synthèse. Elle peut être réalisée de

différentes manières : par le biais de l'évaporation d'un métallocène (à l'état cristallisé) dont les vapeurs sont transportées par un gaz vecteur de façon concomitante avec le gaz carboné, par bullage d'un gaz carboné dans un précurseur métallique liquide ou à partir d'une solution liquide d'hydrocarbure au sein de laquelle est dilué un précurseur catalytique (majoritairement à base de fer, nickel ou cobalt). Ce dernier procédé est celui présentant le potentiel industriel le plus fort et au niveau duquel de nombreux développements ont eu lieu au cours de ces dix dernières années. Nous y reviendrons par la suite au chapitre 2, mais l'introduction simultanée des réactifs peut ainsi se faire au moyen d'une seringue [Andrews, 1999], d'un spray [Kamalakaran, 2000] ou d'un générateur d'aérosol ([Mayne, 2001], [Zhang 2002], [Vivekchand, 2004]).

Nous ne les détaillerons pas ici, mais les méthodes CVD assistées par un plasma appelées PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), les méthodes basées sur la dismutation du CO par des particules à base de fer (connues sous le nom de procédé HiPCO) ou encore les méthodes mettant en œuvre un lit fluidisé offrent également des possibilités complémentaires de synthèse de NTCs.

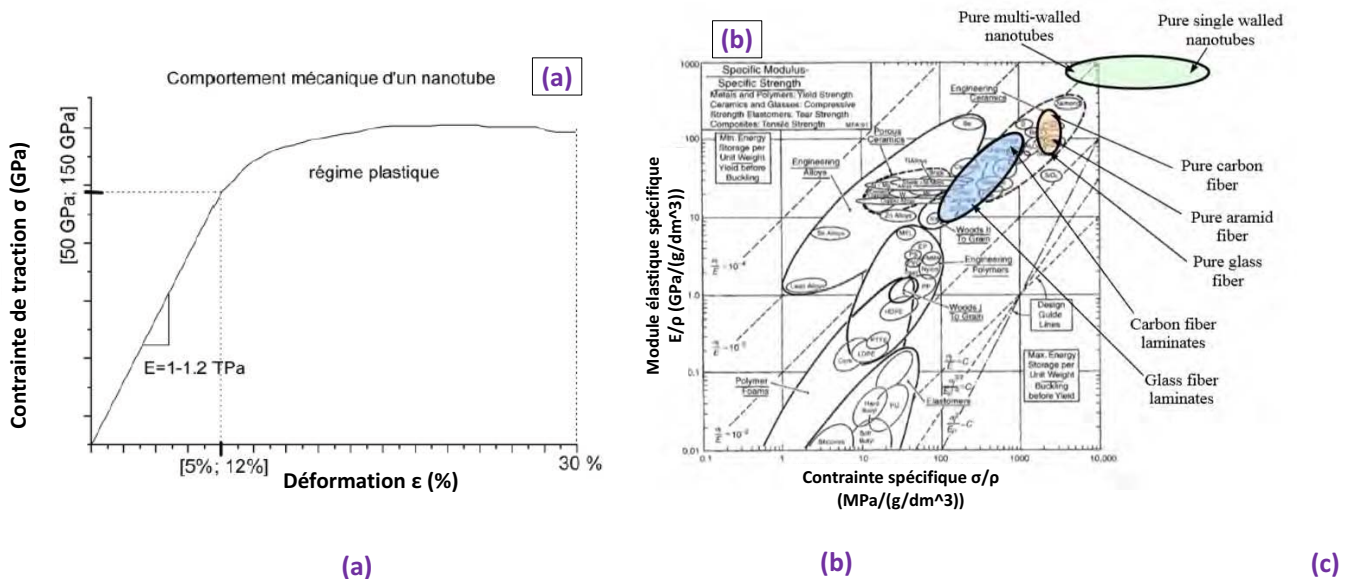
Pour résumer, si l'on compare la CCVD aux méthodes dites « à hautes températures », celle-ci s'avère bien plus simple et souple à mettre en œuvre, moins coûteuse et demande moins d'énergie. Elle permet un meilleur contrôle des conditions opératoires et une production de NTCs longs (plusieurs millimètres), alignés, denses (de 10^9 à 10^{10} NTC/cm²) et solidaires les uns aux autres sous la forme d'un tapis ; les synthèses sont possibles sur des surfaces et à une échelle bien plus importantes, et les quantités produites sont bien plus élevées [Yasuda, 2009]. En revanche, elle induit la présence d'impuretés métalliques, de défauts structuraux et elle ne permet pas de synthétiser des NTCs mono-feuillets (SWCNT).

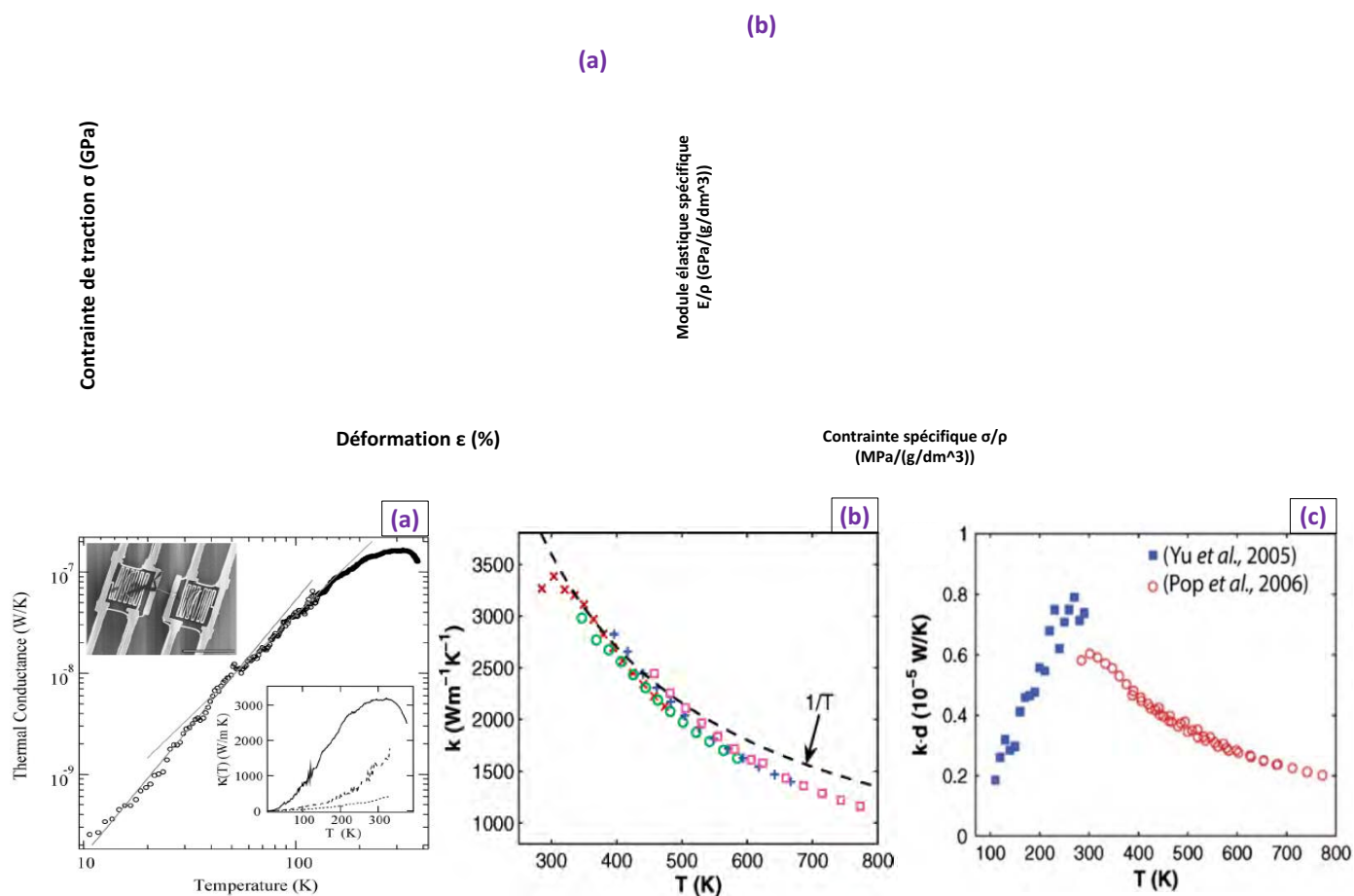
1.2.2. Propriétés mécaniques du nanotube de carbone

Elles concernent principalement l'estimation des modules élastique en traction, de la contrainte à la rupture et de la dureté de surface. Des simulations et des calculs s'appuyant sur différents modèles (à liaisons fortes, couplage mécanique/dynamique moléculaire, *ab initio*...) ont dans un premier temps prédit un module d'Young de l'ordre de 1,0 TPa, une contrainte à la rupture de plusieurs dizaines de GPa, une déformation à la rupture de plusieurs unités en % ainsi qu'un module de cisaillement (en prenant en compte les forces de Van der Waals entre les feuillets d'un multi-feuillet) de plusieurs centaines de GPa ([Overney, 1993], [Lu, 1997], [Goze, 1999], [Vaccarini, 2000], [Li, 2003]). Les effets du diamètre externe, de la chiralité et du nombre total de feuillets constituant les NTCs sont parfois contradictoires au vu de la littérature, mais leur influence est d'une manière générale relativement limitée. Différentes méthodes de mesure expérimentales complémentaires, effectuées de manière indirecte ou directe, ont par la suite rapidement confirmé ces valeurs:

- sur des NTCs mono et multi-feuillets par l'estimation des vibrations thermiques dans un microscope électronique à transmission (MET) (1,20 TPa [Treacy, 2000], 1,25 TPa [Krishnan, 1998]) ;
- par estimation à l'aide d'un modèle micromécanique à partir de courbes de nanoindentation sur des NTCs alignés regroupés en tapis (0,90 à 1,23 TPa [Qi, 2003]) ;
- par essai de traction (suivi in-situ dans un MEB) d'un NTC solidaire de deux pointes d'un microscope à force atomique AFM (0,27 à 0,95 TPa en module, 11 à 63 GPa en contrainte à la rupture UTS [Yu, 2000]) ;
- directement par suivi de la déformation au sein d'un MET (1,26 TPa [Chopra, 1996], 0,8 TPa [Demczyk, 2002]) ;
- via la déformation d'un cantilever AFM ($1,28 \pm 0,59$ TPa en module, $14,2 \pm 8,0$ GPa en contrainte maximale [Wong, 1997]) couplée à un MET haute résolution ($0,81 \pm 0,41$ TPa [Salvetat, 1999]).

Garcia synthétise dans sa thèse ([Garcia, 2006]) les principaux résultats concernant les estimations expérimentales et simulées du module d'Young de NTCs individuels mono et multi-feuillets. Ses résultats sont reportés sur la figure 1.1. En dépit d'une dispersion importante des valeurs estimées, il s'agit de propriétés remarquables étant donné qu'elles surpassent les caractéristiques des fibres de carbone, aussi bien les « haut module » ($500 < E_{\text{Maxi}} < 800 \text{ GPa}$) que les « haute résistance » ($4 < \sigma_{\text{Maxi}} < 5 \text{ GPa}$). Il faut cependant remarquer que ces propriétés mécaniques exceptionnelles sont uniquement obtenues sur des NTCs issus de synthèses par arc électrique ou ablation LASER, c'est-à-dire uniquement s'ils sont très bien graphitisés et quasiment dépourvus de défauts structuraux. Les NTCs synthétisés par CVD sont ainsi loin d'atteindre de tels modules élastiques et contraintes à la rupture. Par ailleurs, Allaoui reporte dans sa thèse [Allaoui, 2005] (voir aussi Figure 1.1) que d'une manière générale, les calculs et simulations démontrent une augmentation fréquente du module d'Young lorsque le diamètre externe des NTCs diminue. Cela signifierait que la rigidité des mono-feuillets serait plus élevée que celle des multi-feuillets. Pour autant, il est difficile de comparer les propriétés mesurées expérimentalement dans la





augmentation linéaire de celles-ci avec la température est effective en régime de conduction balistique (des basses températures jusqu'à l'ambiante), tandis que la conductance et la conductivité thermique diminuent

respectivement linéairement avec la température T et suivant une tendance en $1/T$ en régime diffusif (de l'ambiante jusqu'aux hautes températures).

Concernant à présent l'effet de la géométrie des NTC sur les propriétés thermiques de ceux-ci [Marconnet, 2013], une tendance notable (aussi bien pour des mono que pour des multi-feuillets) est une dépendance de la conductance thermique G inversement proportionnelle à la longueur des NTCs à température ambiante et au-delà (donc en régime diffusif), alors qu'en régime balistique (aux basses températures) la conductance G s'avère généralement invariante avec la longueur des NTCs mono-feuillets. Si l'on considère maintenant la conductivité thermique λ , elle augmente avec L_{NTC} en régime balistique, et sature à une valeur constante en régime diffusif. D'un point de vue indicatif à température ambiante, le régime de conduction a tendance à être balistique lorsque le NTC a une longueur de l'ordre du nanomètre, intermédiaire (ou quasi-balistique) lorsque la L_{NTC} est de l'ordre du micromètre et complètement diffusif lorsque l'on passe au millimètre [Yamamoto, 2009]. De plus, une augmentation quasi-linéaire de la conductance thermique G en fonction du diamètre externe des NTCs, voire du carré de celui-ci est établie, alors qu'à l'inverse la conductivité thermique λ a tendance à être d'autant plus faible que le diamètre du NTC est grand [Fujii, 2005], [Marconnet, 2013]. Néanmoins il n'y a pas encore de consensus clair au sein de la communauté scientifique aussi bien à propos de l'effet du diamètre que de celui de la chiralité des NTCs mono-feuillets sur la conductivité thermique de ceux-ci. Nous reviendrons plus loin sur la signification de ces différents régimes, notamment vis-à-vis de la température pour une géométrie de NTC imposée.

Bien entendu, dès que l'on se positionne en-dehors de l'axe d'alignement des NTCs (c'est-à-dire dès lors que l'on ne fait que traverser les plans de graphène plutôt que de rester dans leur axe), une chute d'au moins trois ordres de grandeur en conductivité thermique est établie (même tendance que pour les plans de graphite : les valeurs atteintes sont en effet d'à peine quelques W/m.K perpendiculairement au plan, et en revanche de l'ordre de plusieurs milliers de W/m.K dans le plan). S'il existe une théorie importante concernant le transport des phonons au sein de réseaux cristallins très anisotropes (comme ceux des NTCs) dans la littérature, une des problématiques majeures est de conserver cette capacité à très bien conduire au niveau d'un ensemble collectif constitué de plusieurs nanotubes alignés dans une direction commune (fagots, faisceaux, tapis de NTCs alignés...).

1.3 Les matériaux composites à base de NTCs

1.3.1 Les différents types de matériaux composites multifonctionnels

Si les recherches les plus nombreuses et les plus précoces se sont historiquement focalisées sur l'élaboration de composites constitués de NTCs aléatoirement répartis (dont les « buckypaper » de très faible épaisseur) au sein de matrices organiques (très largement majoritaires), céramiques, carbone ou métalliques, des limites sont rapidement apparues en dépit d'une amélioration sensible des propriétés mécaniques, électriques, thermiques et autres [Han, 2006]. Celles-ci concernent en premier lieu les difficultés majeures à individualiser et à disperser de façon homogène tous les NTCs dans la matrice choisie, de façon à éviter qu'ils ne s'enchevêtrent en pelotes ou en fagots. Les valeurs de teneurs massiques en NTCs maximales respectant cette condition sont ainsi limitées à des valeurs faibles de l'ordre de 5 - 6 % [Coleman, 2006]. Le regroupement en « paquets » de NTCs induit en effet des zones où la matrice est moins voire pas du tout renforcée (zones de fragilités, concentration locales de contraintes mécaniques...), ainsi qu'une interruption en plusieurs zones des chemins de conduction électrique et thermique, sans compter les nombreux contacts inter-NTCs qui vont à l'encontre d'une amélioration des propriétés macroscopiques... L'apport de surfactants, de solvants, d'une fonctionnalisation de surface, l'optimisation du procédé de dispersion et des caractéristiques des NTCs (longueur, diamètre, structure cristalline...) ont certes permis des progrès significatifs si l'on raisonne en grandeurs relatives, mais les valeurs absolues des paramètres

considérés (module d'Young, contrainte à la rupture, conductivités électrique et thermique...) sont loin d'atteindre les gains attendus par rapport à ce qui est souvent prédit par la théorie (inférieures de un à plusieurs ordres de grandeurs).

C'est la raison pour laquelle les composites constitués de NTCs alignés (dans une direction privilégiée) [Cebeci, 2009], [Huard, 2014], les composites multi-échelles (également appelés « hybrides ») [Patel, 2013], [Wicks, 2014] et les fibres composites de NTCs [Badaire, 2004], [Debski, 2014] ont fait l'objet de recherches de plus en plus approfondies au cours des quinze dernières années tant au niveau de la synthèse des NTCs, de l'élaboration du composite que de l'estimation des propriétés. Compte-tenu du contexte et des objectifs de ce travail de thèse, cette partie bibliographique est restreinte à la première catégorie énoncée (appelée nanocomposites 1D), au sein de laquelle il faut en réalité faire la distinction entre les composites contenant des NTCs déjà alignés à l'issue de leur synthèse par CVD (et donc avant tout ajout d'une matrice), et ceux en partie ou totalement dispersés après leur production puis réalignés a posteriori par extrusion [Nanni, 2012] ou sous un champ magnétique avant ou pendant l'étape d'imprégnation. Parmi les composites constitués de NTCs alignés dans une seule et même direction dès leur formation, on distingue généralement deux sous-familles suivant l'arrangement des NTC en question :

- les composites à NTCs verticalement alignés. Les NTCs y sont quasi-exclusivement solidaires les uns des autres sous la forme d'un tapis ou d'une forêt de NTCs auto-soutenue sur un substrat de croissance, avec l'axe d'alignement principal des NTCs orienté transversalement au plan du composite en question. Leur épaisseur est par ailleurs modulable (quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres) ;
- les composites à NTCs horizontalement alignés. Les NTCs y sont généralement superposés les uns sur les autres sous forme de films empilés, lesquels sont obtenus à partir de tapis de NTCs alignés soit couchés mécaniquement, soit étirés à sec et enroulés autour d'un mandrin. Les NTCs sont ici alignés dans le plan du composite élaboré, lequel est en réalité un film mince possédant une épaisseur limitée à quelques micromètres.

Les nanocomposites faisant l'objet de ce travail de thèse sont exclusivement des composites à NTCs verticalement alignés. Les matrices employées dans la littérature sont en grande majorité de nature organique (époxy, polyméthacrylate de méthyle, polyuréthane, polyimide, bismaléimide, polystyrène, PEEK...) avec une majorité de thermodurcissables, même s'il existe également certains travaux sur l'élaboration et la caractérisation de composites à NTCs alignés constitués de matrices céramique, carbone et métallique.

Le caractère hautement anisotrope de ce type de nanocomposite permet d'atteindre des propriétés modulables suivant la direction considérée, ainsi que des grandeurs et des taux volumiques en NTCs bien plus importants que ceux des composites à NTCs aléatoirement répartis. En outre, les procédés d'imprégnation permettent une plus grande souplesse du fait que l'étape cruciale d'individualisation des NTCs indispensable dans le cas des composites à NTCs dispersés n'a pas lieu d'être ici. Les principaux défis quant à ce type de matériaux anisotropes concernent davantage l'augmentation des vitesses de croissance des NTCs alignés (limitées à quelques dizaines de $\mu\text{m}/\text{min}$), l'obtention de ceux-ci sur des surfaces importantes (plusieurs centaines de cm^2), ainsi que le contrôle de l'homogénéité des caractéristiques des NTCs et leur reproductibilité d'une synthèse à l'autre (à conditions expérimentales inchangées).

1.3.2. Voies d'élaboration et méthodes de densification des composites à NTCs verticalement alignés

Cette partie dresse un état de l'art succinct des différentes techniques d'imprégnation conduisant aux différentes catégories de composites constitués de NTCs alignés dans une direction privilégiée. La très grande

majorité des matrices employées sont de nature organique, avec une forte prédominance des thermodurcissables et en particulier des systèmes époxy. Les raisons principales reposent sur leur facilité de mise en œuvre, le retour d'expérience important acquis sur les composites « renforts carbonés-matrice organique » ainsi que leur coût de production abordable.

Dans la majeure partie des cas, les NTCs constitués ou provenant de tapis de NTCs alignés sont détachés du substrat sur lequel ils ont crû avant l'étape d'imprégnation. Lorsque ce n'est pas le cas, des méthodes de transfert permettent une désolidarisation des NTCs du substrat (silicium, quartz...) avant que la résine organique ne commence à durcir et à ainsi fortement adhérer à celui-ci. La voie la plus simple et la plus employée est l'enrobage par capillarité ou trempage de NTCs au sein de matrices à l'état liquide. On trouvera un exemple de ce type de mise en œuvre dans les travaux de Garcia et al. avec leur méthode dite de « submersion » (variante du « dip-coating ») sur des tapis NTCs alignés toujours solidaires de leurs substrats de silicium ([Garcia, 2006], [Garcia, 2007a]). Dans le même ordre d'idée, un protocole d'élaboration par infiltration d'une résine époxy au sein de réseaux de NTCs alignés a été développé au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques du CEA [Huard, 2014]. Les matrices peuvent dans certains cas être diluées au sein d'un solvant qui est évaporé à l'issue de l'imprégnation de façon à faciliter l'acheminement du polymère au sein de la préforme. Un voire plusieurs cycles de dégazage sous un vide primaire sont également fréquents pour aider la résine à pénétrer dans l'épaisseur. D'autres techniques sont également employées, telles que le goutte à goutte, l'enrobage par « spin-coating » ou le dépôt de résine visqueuse en surface du tapis poreux suivi d'un chauffage (parfois associé à une compression mécanique) destiné à diminuer la viscosité de manière à ce que la matrice imprègne par gravité tous les pores entre les NTCs.

En termes de dimensions, la très grande majorité des travaux se limite à des tapis de NTC alignés carrés de 15 x 15 mm pour des raisons d'échelle (dimensions restreintes des réacteurs et des fours de CVD) et de facilité de mise œuvre au niveau de l'élaboration du nanocomposite à matrice organique. Au niveau des procédés permettant d'augmenter la teneur volumique en NTCs, il existe dans la littérature quatre techniques principales de densification surfacique en NTCs avant imprégnation. La première et de loin la plus courante consiste à compacter mécaniquement le tapis de NTCs alignés (densification uni ou biaxiale) obtenue à l'issue de la synthèse CVD et après désolidarisation du substrat de croissance ; elle n'est effective que sur des tapis initiaux possédant à la fois une fraction volumique en NTCs limitée à 1,0 – 2,0 % ainsi qu'un nombre moyen de feuillets minimal par NTC. Les teneurs volumiques en NTCs maximales reportées après densification se situent en général autour de 20 % ([Wardle, 2008], [Garcia, 2009], [Cebeci, 2009], [Handlin, 2013]) sur des tapis dont le diamètre externe moyen des NTCs est limité (inférieur ou égal à 10 nm). Au-delà le tapis commence à se dégrader en compaction car les liaisons de Van der Waals existant entre NTCs voisins autorisent uniquement des contacts très locaux et ponctuels. Des tapis de NTCs ayant ainsi par exemple une fraction volumique en NTCs comprise à la base entre 5 et 10 % seront par conséquent plus difficiles à compacter avec cette méthode. Un inconvénient de ce procédé de densification réside dans le fait d'aboutir à des tapis de NTCs alignés densifiés de façon inhomogène sur toute la surface considérée. De plus, l'épaisseur de ceux-ci (à l'heure actuelle limitée à quelques millimètres) couplée à leur comportement fragile empêche d'effectuer une compaction sur des dimensions de tapis plans supérieures à 15 x 15 mm [Garcia, 2009], [Yamamoto, 2011] sous peine de provoquer de cisaillement transverse voire des fissures irréversibles.

En comparaison la seconde technique réservée aux procédés de croissance avec envoi simultané de précurseurs catalytiques et carbonés s'avère sans doute la plus « élégante » : en fonction des conditions expérimentales imposées au cours de la synthèse CVD (atmosphère, débit de gaz porteur, température, ratio entre le catalyseur et la source carbonée...), il est possible de directement faire croître un tapis de NTCs alignés avec des caractéristiques modulables comme par exemple la teneur volumique en NTCs via un apport en hydrogène ([Raney, 2011], [Castro, 2010], [Bouillonnet, 2015]) pouvant varier d'une gamme relativement faible {2 à 5 %} à des valeurs plus élevées de l'ordre de 10 à 15 %. Il « suffit » alors d'imprégner le tapis de NTCs alignés afin d'aboutir à un

nanocomposite possédant une densité surfacique en NTCs calibrée dès le départ avant même la formation des NTCs sur le substrat de croissance.

La troisième technique permet également d'imposer une teneur en NTCs avant même la croissance des nanotubes, mais à l'inverse de la précédente elle ne s'applique qu'au niveau des procédés de synthèse en deux étapes minimum, précisément lors du pré-dépôt des particules catalytiques ([Hart, 2006a], [Hart, 2006b]). Certaines techniques de lithographie utilisant un masque permettent ainsi de choisir de façon précise et locale les zones où l'on souhaite déposer le catalyseur suivant une cartographie pré-établie (« patterning » en anglais), de façon à contrôler la taille, la distance entre nanoparticules de catalyseurs voisines et par conséquent la densité en nombre de celles-ci lorsqu'elles sont formées par PVD (dépôt physique en phase vapeur, le plus souvent par pulvérisation cathodique) (voir Figure 1.7). Rappelons que le diamètre des nanoparticules catalytiques détermine à peu de chose près le diamètre des NTCs croissant à partir de celles-ci [Pinault, 2004]. Elle repose en vérité sur le même principe que la technique précédente, à ceci près qu'elle a l'avantage de mieux contrôler les caractéristiques des NTCs formés (distribution plus reserrée notamment en diamètres externe et en distance inter-tubes) et donc d'aboutir à une teneur volumique en NTCs très précise. En revanche, elle nécessite beaucoup plus de temps et d'énergie au niveau de l'étape de pré-dépôt du catalyseur que la seconde méthode, et induit par ailleurs des valeurs de densité en nombre de NTCs plus limitées.

Une quatrième et dernière technique de densification dite par élastocapillarité est apparue très récemment [De Volder, 2011], [Tawfick, 2011]. Elle consiste à densifier un tapis de NTCs alignés en utilisant les forces d'élastocapillarité d'un solvant (exemples : mélanges acétone/glycérol, 2-propanol/eau...) lorsqu'il se condense progressivement au sein de la préforme nanoporeuse. Les NTCs se rapprochent localement les uns des autres et les dimensions du tapis diminuent par compaction latérale. Une fois que le phénomène cesse, le solvant utilisé peut être complètement évaporé de manière à retrouver ne conserver uniquement que le tapis de NTCs initial à présent densifié. Ce procédé dégrade beaucoup moins les NTCs par un frottement mutuel plus « doux » les uns par rapport aux autres, et il permet un meilleur contrôle des caractéristiques lorsqu'il est maîtrisé et optimisé. Ainsi il a été montré qu'une augmentation de la viscosité favorisait un taux de densification du tapis de NTCs alignés d'autant plus élevé, conformément aux études précédentes de Garcia et al. [Garcia, 2006]). Cependant au stade actuel, ce procédé n'a été employé que pour réaliser un ensemble de mini-piliers à base cylindrique (diamètre 100 μm , hauteur 200 μm) constitué de NTCs alignés et non sur un tapis de plusieurs millimètres de côté et de hauteur.

1.4 Les propriétés mécaniques des tapis de NTCs alignés secs et des nanocomposites 1D

Les NTCs alignés assemblés de manière collective et solidaire peuvent exister sous plusieurs formes : sous l'aspect de fagots (« bundles » ou « ropes »), de faisceaux, de tapis. Nous allons ici nous intéresser aux propriétés mécaniques et thermiques reportées dans la littérature sur les tapis de NTCs alignés produits par une croissance CVD à partir de substrats perpendiculairement à leur plan. Ces tapis ont des épaisseurs pouvant aller de plusieurs micromètres à quelques millimètres et des surfaces de plusieurs millimètres de côté. Lorsque ce sera nécessaire, nous distinguerons les cas où les NTCs sont synthétisés à partir d'un pré-dépôt du catalyseur et lorsqu'ils résultent de la croissance d'un aérosol constitué simultanément du précurseur catalytique et de la source carbonée (parfois appelé procédé par « floating catalyst »). Précisons que la plupart des recherches menées sur le sujet sont très récentes (la plupart remontent à quatre-cinq années), et que la liste des principaux phénomènes énoncés, des expériences effectuées et des données mesurées est loin d'être exhaustive. L'objectif est ici de donner une vue d'ensemble de l'état de l'art des propriétés mécaniques et thermiques de tapis de NTCs alignés à l'instant t , le sujet

de thèse étant essentiellement axé sur l'élaboration et l'étude des propriétés des composites « NTCs alignés/matrice époxy » et non des tapis de NTCs alignés non densifiés.

1.4.1. Tapis de NTCs verticalement alignés secs

1.4.1.1. Comportement en compression des tapis

De nombreuses études en compression uniaxiale parallèlement à l'axe d'alignement des NTCs alignés portant sur des fagots ou des tapis de NTCs multi-feuilletés alignés (masse volumique comprise entre 0,10 et 0,50 g.cm⁻³, notamment dans l'équipe de Chiara Daraio ([Fraternali, 2013], [Raney, 2012], [Raney, 2013a], [Raney, 2013b]) mais également au sein d'autres groupes ([Cao, 2005], [Hutchens, 2010]), ont clairement mis en évidence l'existence d'un flambage progressif localisé qui prend en général naissance vers la partie inférieure du tapis pour se propager vers le milieu voire le haut. Ce phénomène est totalement indépendant du fait que le tapis soit toujours en contact avec son substrat de croissance ou qu'il en soit détaché à partir du moment où il repose sur un support solide. Ce flambage quasi-systématique et progressif en zig-zag avec des taux de compressibilité élastique pouvant aller jusqu'à 85 % [Cao, 2005] peut être modélisé suivant un modèle de ressort bistable [Raney, 2013a] ou selon d'autres modèles approchant [Hutchens, 2011] (voir Figure 1.3). La grande majorité de ces études a été effectuée sur des tapis de NTCs alignés de quelques centaines de micromètres d'épaisseur de tapis de NTCs et de teneur volumique en NTCs souvent supérieure à 10 %. La capacité des NTCs à quasiment retrouver leur longueur initiale (« recouvrabilité » réversible de type mousse) est également établie lors du relâchement mécanique pour des déformations conséquentes de l'ordre de 0,5 à 0,6 [Pathak, 2012], que ce soit dans le cas où l'on sollicite les NTCs du tapis dans la direction longitudinale ou suivant l'orientation transverse à l'axe d'alignement des NTCs. Néanmoins il existe un taux de déformation critique au-delà duquel l'on passe en régime pseudo-plastique [Lu, 2012] et pour lequel la hauteur de NTCs après compression devient inférieure à celle de départ.

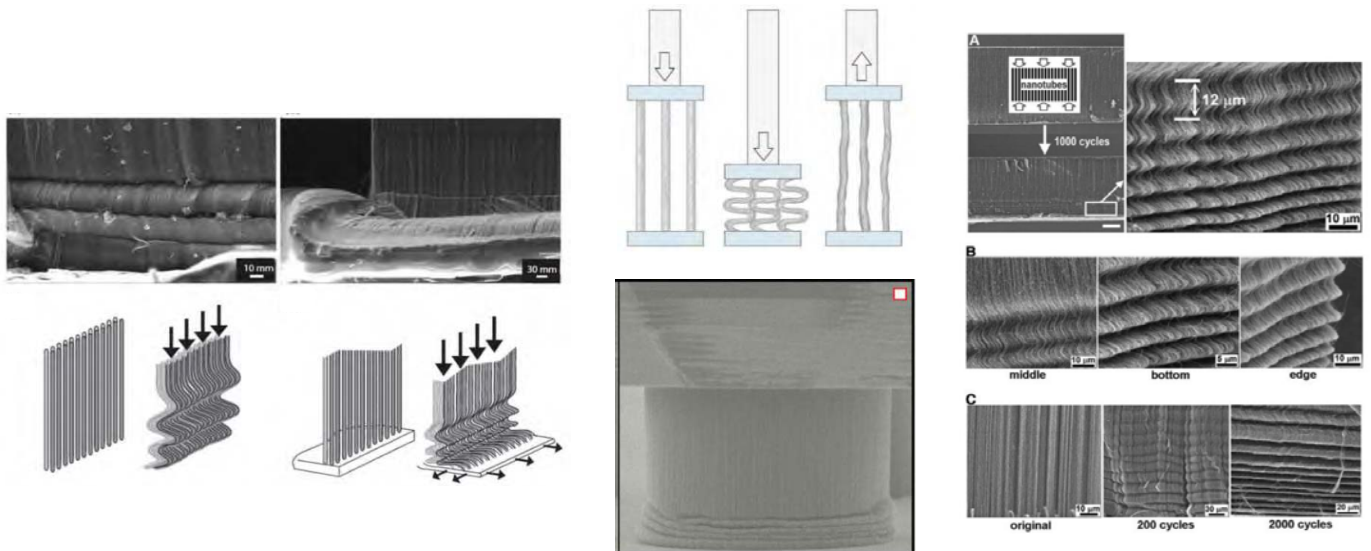


Figure 1.3 : clichés MEB et schématisation du phénomène de flambage en zig-zag des NTCs en compression cyclique longitudinalement à l'axe d'alignement des NTCs ([Raney, 2012], [Bradford, 2011], [Hutchens, 2011], [Cao, 2005]) ;

Plusieurs études montrent également que la courbe contrainte = f (déplacement) et les paramètres qui en découlent (module, limite élastique...) sont également totalement indépendants de la vitesse de compression [Raney, 2013b] ainsi que de la hauteur moyenne des NTCs jusqu'à certains taux de déformation [Tong, 2008]. A

densités égales, l'énergie dissipée avec des taux de compression pouvant aller jusqu'à 0,8-0,9 % [Pathak, 2012] s'avère 200 fois plus élevée que celle présentée par la plupart des mousses polymères et semble augmenter linéairement avec la densité relative des NTCs alignés considérés [Raney, 2012]. En outre, le comportement en fluage et en relaxation indiquent une indépendance respective de la déformation et de la contrainte vis-à-vis du temps au niveau de sandwiches « polydiméthylsiloxanne PDMS/tapis NTCs alignés/PDMS » [Lattanzi, 2012].

L'énergie dissipée par les frictions inter-NTCs et NTCs-air du réseau est démontrée comme étant négligeable devant celle des séquences répétées des interactions de Van der Waals entre NTCs voisins qui disparaissent et se reforment à chaque cycle de compression [Raney, 2013a]. Il faut cependant reconnaître que cette « recouvrabilité » réversible en compression uniaxiale globale n'est pas systématique et a tendance à se produire sur des NTCs alignés obtenus via les voies d'injection simultanée du précurseur catalytique et de la source carbonée, et de façon beaucoup moins systématique sur les NTCs élaborés via des méthodes de synthèse CVD impliquant un pré-dépôt du catalyseur [Raney, 2012a].

Certains auteurs reportent aussi des phénomènes de « kinking », c'est-à-dire l'apparition localisée d'un ensemble d'étranglements, de nœuds, de flexuosités, de sinuosités ou encore de plicatures.

A l'origine, deux étapes successives sont nécessaires pour y parvenir : tout d'abord une courbure latérale des nanotubes en plis successifs (flambage localisé) a lieu, puis ceux-ci finissent par se coucher sur un côté préférentiel de manière irréversible [Zbib, 2008] (cf. Figure 1.4). Ces flexuosités sont pour une grande partie d'entre elles irréversibles une fois que la charge appliquée leur a donné naissance, générant une perte d'alignement irréversible des NTCs. S'il est montré que la contrainte de flambage dépend logiquement de la hauteur du pilier de tapis de NTCs alignés ainsi que du module tangent effectif de celui-ci, il est plus surprenant de constater une indépendance de celle-ci vis-à-vis du facteur de forme (ratio entre la hauteur et de diamètre) dans le domaine $\{0,1 - 2,0\}$.

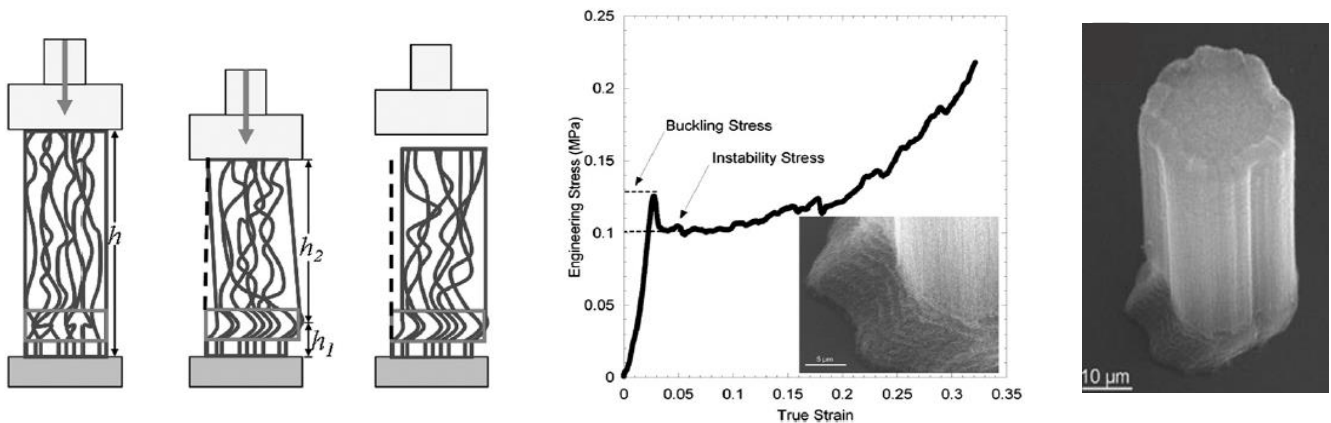


Figure 1.4 : schéma dynamique, cliché MEB, et courbe contrainte = f (déplacement) en compression uniaxiale sur un pilier cylindrique de NTCs alignés multi-feuillets agencé en tapis illustrant l'apparition de nœuds sur la partie inférieure du tapis NTCs solidaire de son substrat de croissance [Zbib, 2008].

1.4.1.2. Influence des paramètres de CVD sur la tenue en compression

Les paramètres de synthèse CVD influent non seulement directement sur les caractéristiques des NTCs du tapis, mais également sur le comportement mécanique en compression. Ainsi dans leurs travaux Raney et al. ont montré qu'un apport d'hydrogène à de l'argon (les autres paramètres de synthèse restant inchangés) conduit à diminuer le nombre de feuillets constituant les NTCs lors de la croissance et ainsi à diminuer leur diamètre externe moyen au sein du tapis en leur conférant une distribution plus resserrée [Raney, 2011], [Castro, 2013]. Cette influence sur le diamètre externe des NTCs induit une masse volumique plus faible pour les tapis de NTCs (à la

condition que la densité en nombre de NTCs reste constante), une contrainte en compression plus faible à taux de déformation équivalent (notamment pour la contrainte de pic maximale) ainsi que des valeurs d'énergie absorbée bien plus élevées au niveau des tapis. Les courbes de contrainte-déformation du tapis NTCs synthétisés avec des taux volumiques en hydrogène allant jusqu'à 50 % peuvent en outre être découpées en trois zones distinctes ou trois régimes successifs (zone linéaire pour de faibles déformations, un plateau associé au phénomène de flambage, puis une étape finale de densification [Raney, 2011]), suivant ainsi le comportement typique adopté par les mousses [Cao, 2005]. Une autre étude [Abadi, 2012] montre de plus un effet net de la pression imposée en cours de synthèse sur les propriétés mécaniques des tapis NTCs. Un traitement post-CVD où seule la source carbonée est envoyée dans le réacteur génère également une croissance radiale des NTCs du tapis par ajout localisé de feuillet supplémentaires [Bradford, 2011] qui a pour effet d'améliorer d'un facteur 30 la contrainte de compression (progression d'environ 0,2 à 6,8 MPa) en même temps que de favoriser une résilience des NTCs compressés lors du relâchement.

1.4.1.3. Tenue en compression : effet des traitements post-synthèse des NTC

Des traitements thermiques de graphitisation à haute température ($T > 2\,000 - 2\,100\text{ °C}$ sur les tapis de NTCs alignés d'épaisseur supérieure à 1,0 mm à l'issue de leur formation ont par ailleurs permis des gains en termes de propriétés mécaniques, notamment pour le module élastique [Musso, 2007a] qui passe de 4,4 à 28 MPa à température ambiante et de 7,6 à 40 MPa à 400 °C. La disparition de très nombreux défauts du réseau cristallin (confirmé par spectroscopie Raman) serait la raison principale de cette augmentation de la rigidité d'ensemble du tapis de NTCs alignés.

1.4.1.4. Effet de la densification des tapis sur le comportement en compression

Au moyen d'une modulation de la teneur volumique en NTCs des tapis, Cebeci et al. mettent en évidence le rôle de l'espace inter-tube sur l'augmentation non linéaire (dépendance en fonction carrée de la teneur volumique en NTCs) du module de nanoindentation longitudinal d'un tapis de NTCs alignés [Cebeci, 2014]. L'hypothèse émise est que plus l'on densifie mécaniquement le tapis dans son plan, plus la fraction en NTCs est importante (densification mécanique allant de 1 à 20 %), plus les NTCs se rapprochent les uns des autres, plus la densité en NTCs par unité de surface augmente et plus l'indent se trouve en contact avec un nombre important de NTCs. Par ailleurs, plus les NTCs sont proches entre eux, moins ils ont tendance à fléchir ou à flamber individuellement étant donné qu'ils entrent en contact les uns avec les autres et se renforcent mutuellement les uns vis-à-vis des autres. En termes d'ordre de grandeur, le module d'indentation (pointes Berkovich et sphérique) progresse de quelques MPa (pour une teneur de 1,0 % en volume) à plusieurs dizaines de MPa (entre 72 et 150 MPa pour une teneur en NTCs de 10 vol. %) voire jusqu'à des valeurs proches de 1,0 GPa pour une fraction volumique en NTCs de l'ordre de 20 %. Les valeurs de modules (composante longitudinale) de compression de tapis de NTCs alignés (teneur en vide au moins inférieure à 15-20 % en volume) sont dans l'ensemble très limitées par rapport aux valeurs établies sur des NTCs individuels de plusieurs micromètres de long et en même temps très variables: environ 0,25 MPa [Tong, 2008], 0,4 MPa [Misra, 2009], entre 0,9 et 2,2 MPa en configurations longitudinales et perpendiculaire à l'axe principal d'alignement des NTCs (épaisseur supérieure à 3,0 mm) [Pushparaj, 2007], 2 à 7 MPa [Misra, 2011], 6,8 MPa [Lu, 2012], $9,9 \pm 1,8$ MPa [Raney, 2012], inférieure à 10 MPa [Pavese, 2010], 50 MPa [Cao, 2005] pour des couches individuelles de tapis et $16,3 \pm 1,9$ MPa pour quatre tapis de NTCs individuelles accolées les unes aux autres [Raney, 2012]. Les valeurs de contrainte critique de flambage

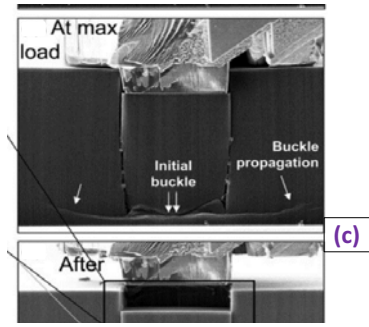
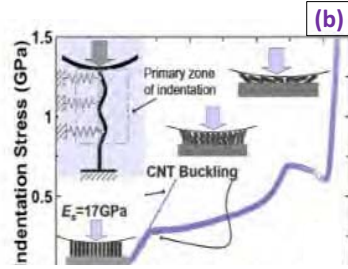
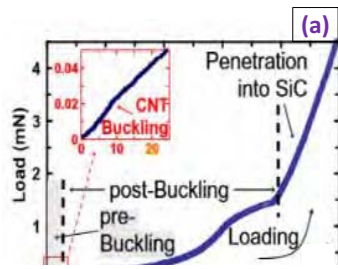
n'atteignent pas non plus des valeurs extrêmement élevées : 0,10-0,15 MPa [Zbib, 2008], 0,44 à 0,90 MPa [Pathak, 2013a], 2,8 à 4,8 MPa [Pathak, 2012], 24 MPa [Raney, 2011], 25 MPa [Musso, 2007b]. Ozden et al. rapportent quant à eux des valeurs de contrainte et de taux de déformation à la rupture de 320 MPa et 40 % en compression longitudinale, de 80 MPa et 8 % en compression transverse, et de 50 MPa et 8 % en traction transverse [Ozden, 2015].

1.4.1.5. Bilan intermédiaire : paramètres élaboration / compression

Il est délicat d'en tirer des conclusions définitives et encore moins de prédire de façon certaine les propriétés car les conditions de synthèse, le procédé de CVD adopté, les caractéristiques des NTCs alignés, la longueur des tapis formés par ces derniers, la structure cristalline des feuillets... sont autant de variables propres à un type de tapis de NTCs alignés.

1.4.1.6. Autres essais de compression des tapis et méthodes de mesures associées

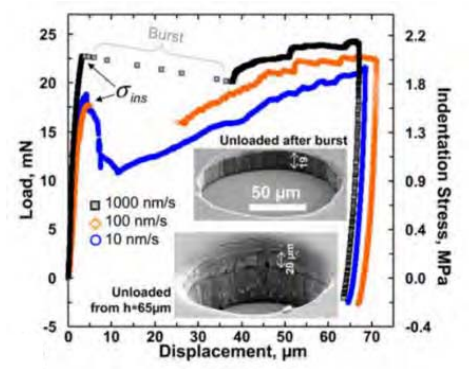
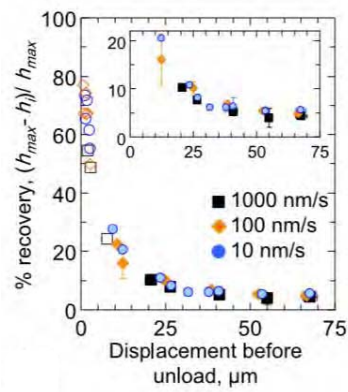
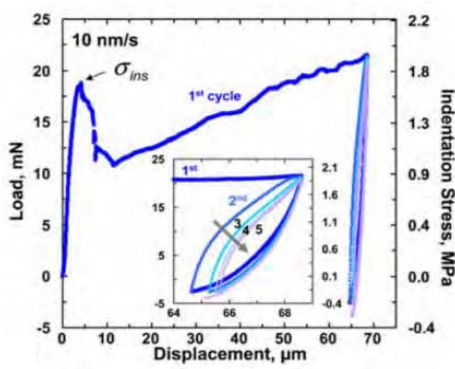
Des études plus localisées de compression par nanoindentation au moyen d'un indenteur sphérique ou plat de base circulaire, carrée ou rectangulaire ont également été mises en œuvre, à la fois en régime quasi-statique et dynamique (effort cyclique). La déformation peut être enregistrée en direct si l'essai a lieu in-situ dans un MEB ([Hutchens, 2010], [Pathak, 2013a]). Les essais peuvent être soit réalisés sur un tapis de NTCs de dimensions plus importantes que celles de l'indenteur (généralement inférieures à quelques dizaines de micromètres), soit sur des piliers/bundles (base carrée ou circulaire) de quelques dizaines de micromètres de diamètre et de hauteur (facteur d'aspect compris entre deux et trois). Contrairement aux essais de compression uniaxiale où le tapis retrouve quasiment son épaisseur initiale, des indentations plats génèrent des forces de friction ou cisaillement irréversibles qui conduisent la surface compressée à ne pas adopter un comportement typiquement observé sur des mousses polymériques (taux de recouvrement de la longueur initiale des NTCs allant de 80 % - résilience quasi-totale - à des valeurs très faibles 22 à 40 % à l'issue du relâchement [Pathak, 2013a]). Une corrélation entre la résilience en compression et la longueur est même établie : plus cette dernière serait importante, plus les NTCs auraient tendance à suivre une compression réversible sans rupture ou cisaillement du fait d'une tortuosité (ondulation) plus importante des NTCs entrelacés, laquelle leur conférerait une capacité plus grande à stocker de l'énergie élastique sous contrainte. De la même manière, les mêmes auteurs démontrent clairement que les tapis de NTCs alignés ayant les densités surfaciques en NTCs (nombre de NTCs par unité de surface) les plus élevées ont de meilleures propriétés mécaniques en compression, et que ces tapis adoptent un comportement viscoélastique pour de faibles taux de déformation. Cela s'explique par un nombre de contacts inter-tube de plus en plus élevé au fur et à mesure que l'indenteur s'enfonce, ce qui entraîne par conséquent une diminution du taux de recouvrement des NTCs. Si le comportement du tapis de NTCs alignés en compression est élastique pour de faibles déplacements de l'indenteur, il devient très rapidement plastique à des taux de déformation plus importants [Lu, 2012]. Des phénomènes de multi-flambage sur toute la longueur du pilier de NTCs alignés apparaissent même à partir de taux de compression élevés de 0,7 et 0,9 [Raney, 2013c]. Le comportement en compression locale peut également être découpé en trois étapes distinctes lorsque la profondeur de pénétration et la vitesse sont moins importantes : un régime élastique classique, puis une instabilité soudaine avec une chute de la charge (correspond à l'arrachement du tapis NTCs par cisaillement, appelé « burst ») pour finir par remonter de manière moins abrupte au fur et à mesure que le plateau pénètre au sein du tapis jusqu'à la décharge.



(a)

(b)

(c)



[Pathak, 2013a]. Les ordres de grandeur de contrainte de flambage s'élèvent en outre au mieux à quelques MPa : 0,09-0,59 MPa [Pathak, 2009], de 2 à 5 MPa [Pathak, 2013b].

Une étude récente ((Maschmann, 2012), [Maschmann, 2014]) a par ailleurs permis d'accéder aux constantes élastiques axiales, transverses et en cisaillement d'un tapis de NTCs multi-feuillets alignés, notamment au moyen de la technique de corrélation d'image numériques associée à du MEB in-situ en cours de compression uniaxiale sur des piliers de NTCs alignés de 25 à 75 μm de haut. En termes de module de compression, l'anisotropie du matériau poreux est clairement démontrée avec une composante longitudinale (solicitation parallèle à l'axe principal des NTCs) ayant des valeurs {165 – 275 MPa} bien plus élevées que celles des composantes transverses {2,5 – 2,7 MPa} et de cisaillement plan {0,8 – 1,6 MPa}. Elle est également confirmée par la différence importante entre les contributions axiale ($\nu = 0,35$) et transverse ($\nu = 0,1$) du coefficient de Poisson en compression. Un flambage est établi proche d'un taux de déformation de 5 %, quelle que soit la longueur de la colonne de NTCs alignés. En revanche, trois modes de déformation successifs sont identifiés suivant l'intensité du facteur d'aspect : flexion, écrasement et flambage progressif à partir de la base du pilier (solidaire du substrat de croissance).

Il existe également d'autres méthodes de mesure indirectes basées sur l'intégration de résonateurs microfabriqués aux tapis de NTCs alignés permettant de mesurer le module élastique dans le plan perpendiculaire à l'axe des NTCs alignés [Won, 2012]. Les valeurs estimées s'étendent de 8 à 300 MPa et sont d'autant plus élevées que la longueur des NTCs est faible (de 120 à 30 micromètres).

1.4.1.7. Bilan ponctuel sur les tapis de NTC et leur comportement en compression

Pour conclure cette sous-partie, il faut constater que la plupart des caractérisations mécaniques sur les tapis de NTCs alignés ont jusqu'à maintenant été effectuées en compression uniaxiale ou par nanoindentation et non en tension, du fait des épaisseurs limitées (quelques millimètres au maximum) qui rendent l'expérimentation extrêmement difficile. Si les paramètres mécaniques n'atteignent pas globalement des valeurs très importantes (en particulier dans l'orientation longitudinale à l'axe principal des NTCs alignés), la capacité des réseaux poreux de NTCs alignés à absorber des valeurs d'énergie d'amplitude significative est clairement démontrée dans de nombreux travaux. En termes de valeurs mécaniques, les modules élastiques longitudinaux n'excèdent ainsi pas 10 à 100 MPa, les modules transverses restent limités à quelques MPa tandis que la contrainte à la rupture est de quelques dizaines de MPa. Il est par conséquent naturel de chercher à densifier ces tapis (contenant au minimum 85-90 % de vide en volume) à l'aide de matrices de façon à élaborer un nanocomposite 1D, c'est-à-dire dont la matrice se trouve renforcée de façon préférentielle dans une direction privilégiée du fait de l'orientation unidirectionnelle des nano-objets. Nous allons aborder les aspects liés aux propriétés mécaniques de tapis de NTCs alignés imprégnés par une matrice dans le point suivant.

1.4.2. Nanocomposites 1D constitués de tapis de NTCs verticalement alignés

Au regard du nombre quantitatif de travaux effectués depuis quinze à vingt ans avec notamment les premières études entreprises à l'université de Rice [Ajayan, 1994], les nanocomposites 1D constitués de tapis de nanotubes de carbone alignés ont suscité un intérêt croissant au fur et à mesure que les composites à NTCs aléatoirement dispersés, toujours ultra-majoritaires, atteignaient certaines limites en termes :

- d'individualisation des NTCs au sein de la matrice ;
- de taux de charge généralement inférieurs à 5-6 % en masse dans la littérature [Barrau, 2004], [Gojny, 2005], [El Sawi, 2010] ;

- d'amélioration des propriétés mécaniques (contrainte et module (statique ou dynamique), amortissement, tenue à la fatigue...) par rapport à celles de la matrice époxy seule [Gojny, 2004], [Fidelus, 2005], [Ayajan, 2006].

1.4.2.1. Composites « tapis de NTCs alignés / matrices organiques »

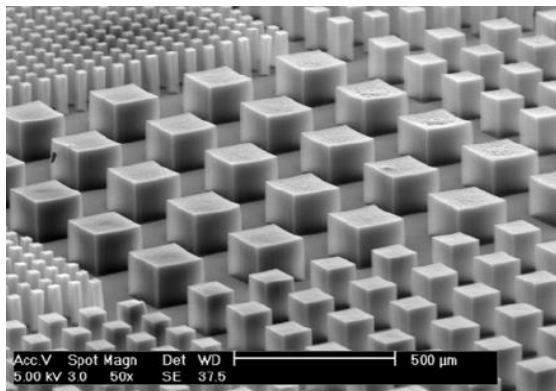
Les nanocomposites 1D constitués d'un tapis de NTCs alignés possèdent ainsi par nature un fort caractère anisotrope qui leur confère de très fortes probabilités de voir leurs propriétés mécaniques nettement améliorées par rapport à celles atteintes par des composites constitués de NTCs aléatoirement orientés. Toutefois, si une quantité relativement importante de travaux ont été entrepris sur les procédés d'obtention de composites « NTCs alignés / matrice organique », un nombre plus restreint d'études ont porté sur l'étude des propriétés mécaniques de ces nanocomposites 1D. La grande tendance se focalise en effet depuis une dizaine d'année sur l'élaboration et l'étude des propriétés de matériaux multi-échelles ou hybrides constitués de NTCs soit greffés sur le second renfort de dimension micrométrique (en très grande majorité des fibres de carbone, de carbure de silicium ou d'alumine), soit dispersés en leur sein en présence de la matrice choisie. Par rapport au matériau identique dépourvu de nanocharges, l'intérêt principal est de conférer une multifonctionnalité (amélioration des propriétés électriques, thermiques, électromagnétiques...) qui viendrait s'ajouter à un renforcement mécanique apporté par les NTCs. C'est pourquoi un état de l'art approfondi et synthétique est présenté de façon à positionner nos travaux par rapport à la littérature.

Les travaux de thèse d'E.J. Garcia représentent à ce jour le travail de recherche le plus complet sur les propriétés mécaniques de ce type de nanocomposite 1D à matrice organique [Garcia, 2006]. Son étude bibliographique ainsi que ses nombreux essais de mouillabilité effectués sur des tapis de NTCs alignés au moyen de différentes matrices époxy commerciales de viscosité variable démontrent qu'il est nécessaire que les NTCs synthétisés soient bien individualisés, très bien alignés avec un minimum d'ondulations, et qu'il existe une très bonne adhésion NTC-matrice [Andrews, 2004] afin de tirer le meilleur profit des propriétés mécaniques potentielles de chaque nanotube de carbone aligné au sein d'une matrice organique. Concernant celles-ci, les principaux mécanismes de fracture répertoriés dans la littérature en traction sur des NTCs individuels enrobés au sein d'une matrice sont :

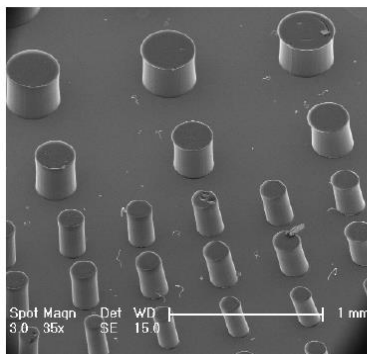
- le retrait local de certains NTCs dû à une faible adhésion nanotube-matrice (déchaussement des NTCs, ou « pullout » [Barber, 2004]) ;
- une rupture complète du NTC (causée par une faible adhésion NTC-résine couplée à des contraintes locales) ;
- un retrait télescopique (rupture des liaisons entre le feuillet externe du NTC et glissement des parois internes dans la direction de sollicitation selon la métaphore visuelle « sword-in-sheath » (« épée dans le fourreau » en traduction littérale) proposée par Schadler et al. [Schadler, 1998]).

Garcia a synthétisé des piliers de nanotubes de carbone alignés de géométrie (base cylindrique, carrée, triangulaire, en étoile...), de diamètre et de hauteur modulables (plusieurs dizaines de micromètres pour l'une et l'autre). Il utilise en effet un procédé de CVD thermique en phase gaz avec un pré-dépôt catalytique d'une couche de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur des substrats en silicium par EBPVD (Electron beam physical vapor deposition) puis dépose un motif (« patterning ») par photolithographie (voir Figure 1.7). Lors de l'envoi de la source carbonée, c'est la répartition des trous de ce motif ainsi que les caractéristiques des « trous » le constituant (dimensions, forme, géométrie) qui entraînent une croissance localisée de piliers régulièrement espacés. A l'issue de la croissance des NTCs, un ensemble de piliers de tapis de NTCs multi-feuillets alignés (voir figure 1.7) est obtenu avec un diamètre externe

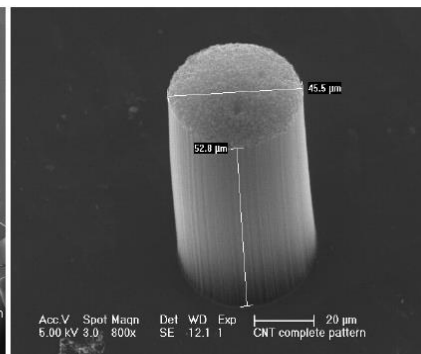
moyen de 10 nm (2 ou 3 feuillets), un espace inter-tube de 80 nm, une densité en nombre de NTCs de l'ordre de $10^9/10^{10}$ NTC/cm² et une teneur volumique en NTCs estimée à 1,0 %. Au moyen d'une méthode de submersion [Garcia, 2007a], ces tapis sont imprégnés par plusieurs nuances de résines époxy (dont beaucoup sont utilisées en



(a)



(b)

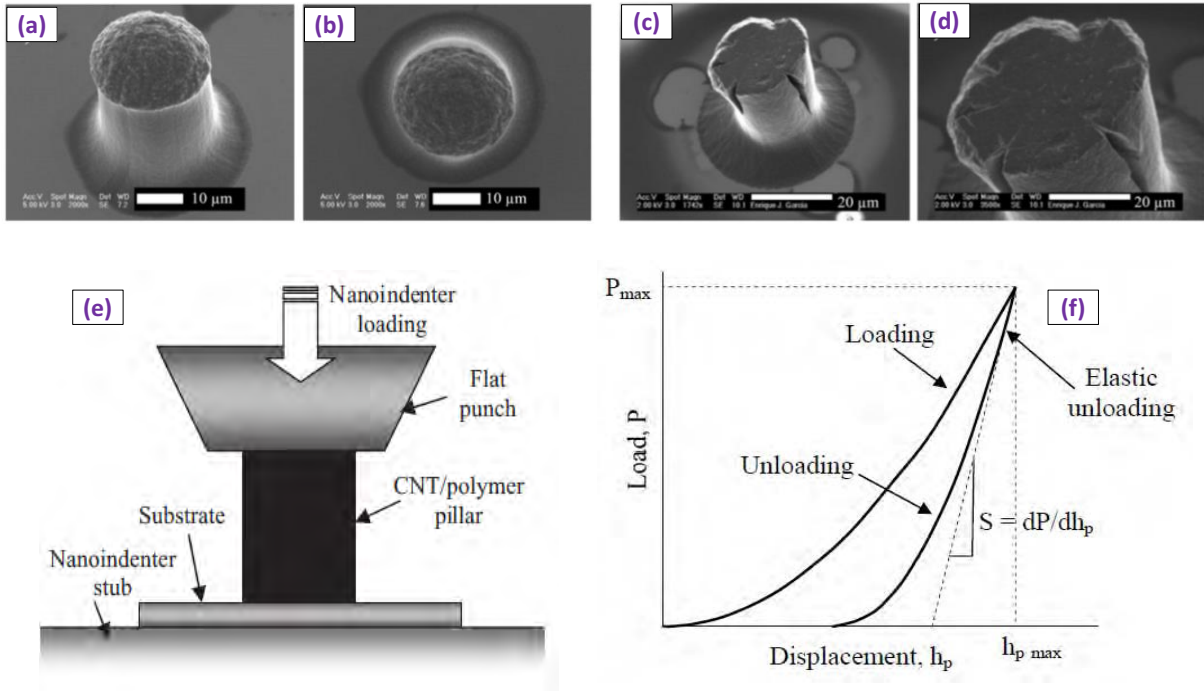


(c)

(d)

(e)

(f)



d'indentation mesurées d'un ordre de grandeur inférieur à celui prédit par une loi des mélanges idéale sans facteur correctif (8,8 au lieu de 100 GPa [Cebeci, 2009]). Cebeci et al. supposent également que les phénomènes de friction en NTCs ondulés jouent également un rôle dans le renforcement en compression des NTCs enrobés, même s'ils sont avant tout présents au niveau du tapis sec [Cebeci, 2014]. Wardle et al. démontrent par ailleurs que pour un espace inter-tube donné, plus le diamètre externe moyen des NTCs est élevé, plus la teneur volumique a tendance à être importante [Wardle, 2008]. Inversement pour un diamètre externe moyen en NTCs imposé, plus l'espace inter-tube moyen diminue et plus la fraction volumique en NTCs augmente logiquement.

D'autres études complémentaires en compression sur des nanocomposites 1D de tapis de NTCs imprégnés par une matrice époxy ont été reportées en essayant de maintenir l'orientation et l'alignement des NTCs entre l'instant où ils sont synthétisés par CVD et celui où ils ont été imprégnés par une matrice organique. Ainsi Dassios et al. ont réalisé des essais d'écrasement sur des blocs composites « NTCs alignés / époxy » de 15-20 mm² de section et de 2,3-2,4 mm de haut dotés d'une teneur volumique en NTCs de 27 vol. % (diamètre externe moyen 50 nm) longitudinalement à l'axe principal des NTCs [Dassios, 2012]. Les courbes de contrainte-déformation résultantes adoptent un comportement constitué de trois régimes successifs « élastique-instable-plastique ». Des essais similaires d'écrasement sont également menés sur des tapis de NTCs alignés secs ainsi que le système époxy seul. En régime élastique, les modules élastiques mesurés sont d'environ 1.2, 0.08 et 1.5 GPa pour respectivement le

(b)

| | continuously reinforced CNT-PDMS Composite | randomly reinforced CNT-PDMS Composite | vertically aligned CNT array | PDMS |
|---|---|---|---------------------------------|------|
| longitudinal modulus (MPa) ^b ; under compression parallel to the nanotube axis | 18.87 | 6.50 | 0.55 | 2.63 |
| transverse modulus (MPa) ^b ; under compression normal to the nanotube axis | 7.95 | | 1.09 | 2.63 |
| dissipated energy in longitudinal compressive cycle at strain of 25% (kJ/m ³) | 12.16 | 6.25 | 1.09 | 1.48 |
| dissipated energy in transverse compressive cycle at strain of 25% (kJ/m ³) | 5.11 | | 0.79 | 1.48 |

et al. ont effectué une infiltration de nitrure de silicium au sein d'un tapis de NTCs (épaisseur 48 μm) alignés via une infiltration à basse pression d'un mélange de précurseurs [Kothari, 2012a]; une fois le composite formé (teneur volumique en NTCs d'environ 10 %), ils ont utilisé la technique de nanoindentation dans la direction parallèle à celle de l'axe principal des NTCs de façon à accéder à la ténacité au moyen des fissures générées. Lorsque l'on passe de la matrice de Si_3N_4 au nanocomposite, la contrainte de pontage augmente de 0,8 à 5,3-5,6 $\text{MPa.m}^{0.5}$ tandis que la

contrainte interfaciale de friction s'avère relativement faible et comprise dans la gamme {7 – 20 MPa}. Comme l'a montré Schädler et al. au moyen d'essai de traction sur des NTCs alignés enrobés d'une matrice organique [Schädler, 1998], des mécanismes de glissement télescopique (« sword-in-sheath ») des feuillets internes par rapport à la paroi de graphène externe ont lieu au niveau de chaque NTC, ce qui démontre la forte adhésion de l'interface NTCs-Si₃N₄. Néanmoins, étant donné que l'espace inter-tube des tapis est généralement inférieur à quelques dizaines de nanomètres, ce nanocomposite contient une certaine porosité résiduelle qui est d'autant plus importante que l'épaisseur à traverser est élevée pour les précurseurs vaporisés [Kothari, 2012b].

Des études encore plus rares ont également été entreprises sur des nanocomposites NTCs alignés/matrice pyrocarbone PyC ([Gong, 2004], [Stein, 2013a], [Stein, 2014]). Stein et al. ont en effet effectué une étude comparative entre les propriétés de microdureté Vickers de tapis de NTCs alignés enrobés par une matrice organique de type phénolique, et celles de ce même nanocomposite :

- après lui avoir fait subir un cycle de pyrolyse (dans ce cas il s'agit à présent d'un composite très peu densifié dont la matrice est du carbone pyrolytique) sous hélium à des températures successives de 400, 600 et 750 °C [Stein, 2013b] ;
- après lui avoir fait subir une pyrolyse, une seconde imprégnation et une seconde pyrolyse.

La teneur volumique en NTCs est d'environ 1,0 %, la porosité est extrêmement élevée (de l'ordre de 60 %) et une étude morphologique révèle que l'alignement des NTCs est presque totalement conservé par rapport à son état initial de film sec. Autant le système phénolique seul possède une dureté Vickers (= 90,0 ± 10,3 MPa) supérieure à celle du composite « NTCs alignés/matrice phénolique » (= 44,1 ± 19,7 MPa) à cause d'une faible adhésion interfaciale nanotube-matrice, autant celle du composite poreux « NTCs alignés/PyC » ayant subi une pyrolyse (= 4,83 ± 0,88 GPa) s'avère plus élevée que celle du PyC seul (= 2,95 ± 0,94 GPa). En outre, le même composite « tapis de NTC alignés/PyC » ayant subi une seconde imprégnation par la même matrice phénolique suivie d'une nouvelle pyrolyse conduit à une dureté moyenne encore améliorée d'environ 20 % (égale à 5,84 ± 1,22 MPa), principalement du fait d'une réduction de la porosité (d'environ 61 à 55 %) [Stein, 2013b]. De plus en raisonnant en termes de propriété spécifique (microdureté rapportée à la masse volumique), la valeur de dureté spécifique obtenue pour le composite « NTCs alignés / PyC » est plus élevée que celle d'aciers métalliques et d'alliages plus durs mais également beaucoup plus denses. Une succession d'infusion-pyrolyse pourrait sans doute encore améliorer la dureté mesurée grâce au dépôt d'une quantité encore plus importante de carbone pyrolytique au sein du tapis.

Le tenseur de rigidité d'un nanocomposite 1D orthotrope (à matrice époxy RTM 6) a récemment été évalué dans les directions longitudinales, transverse et également en cisaillement par rapport à l'alignement des NTCs en traction uniaxiale par Handlin et al. [Handlin, 2013a et b]. Il utilise pour cela la technique de corrélation d'images appliquée sur des éprouvettes polies et mouchetées au moyen d'un aérogaphe. Ces éprouvettes mesurent 10 mm de long et contiennent une portion de 4-5 mm de long et d'environ 2,5 mm de large de NTCs alignés imprégnés au centre de l'éprouvette. À l'aide de la technique de densification mécanique biaxiale, la teneur volumique en NTCs initialement à 1,0 %, peut être progressivement augmentée jusqu'à 20 % de façon à également sonder l'effet de la densité surfacique en nombre de NTCs. Si les modules transverses et de cisaillement moyens sont quasiment invariants avec l'incorporation de NTCs (pas de gain ni de perte), la composante longitudinale moyenne augmente d'un facteur deux (d'environ 3,1 à 6,4 GPa, écart-types de 0,6 GPa) lorsque la fraction en NTCs augmente d'environ 1,0 à 18 %. Pour tenter d'expliquer ce résultat assez faible par rapport à une valeur théorique attendue de 60 GPa calculée avec une loi des mélanges, un modèle par éléments finis met en évidence l'importance du degré d'alignement sur l'abaissement des propriétés mécaniques du nanocomposite 1D. Une étude réalisée par tomographie électronique quantitative sur des tapis de NTCs alignés imprégnés au sein d'une matrice époxy a par

ailleurs permis de mettre en évidence une diminution de l'ondulation des NTCs ainsi qu'une amélioration toutes deux non linéaires de leur degré d'alignement lorsque la teneur volumique en NTCs augmente [Natarajan, 2015].

1.4.3. Conclusions sur les propriétés mécaniques

En bilan, s'il est vrai que l'on est encore loin des propriétés mécaniques attendues par des modèles théoriques, que le manque de reproductibilité de celles-ci est relativement important et que des composites élaborés avec des tapis de nanotubes mono-feuillets alignés et de densité surfacique en nombre de NTCs importante (plusieurs 10^{10} voire 10^{11} NTC/cm²) offriraient probablement un renforcement mécanique plus conséquent (très peu de travaux ont en effet été entrepris sur ceux-ci, les multi-parois restent pour l'instant très majoritaires et plus faciles à synthétiser en grande quantité et à un faible coût. L'apport des NTCs, en particulier dans la direction longitudinale à leur axe d'alignement, permet d'améliorer les propriétés mécaniques d'au moins un facteur deux par rapport à la matrice seule (qu'elle soit de nature organique, céramique ou carbonée). Concernant spécifiquement les nanocomposites 1D à matrice organiques très largement majoritaires, les meilleures valeurs de module élastique longitudinal s'étendent ainsi de 6,4 à 15,0 GPa tandis que celles de module transverse restent limitées à celles de la matrice seule (soit 3,0 à 4,0 GPa). Afin d'expliquer les raisons pour lesquelles les propriétés mécaniques ne s'avèrent pas plus élevées du fait de l'apport de tapis de NTCs alignés, la plupart des publications faisant référence incriminent le plus souvent :

- un mauvais mouillage des nanotubes de carbone alignés par la matrice entraînant une mauvaise adhésion nanotube-matrice,
- la présence de porosités nanoscopiques (dus à une mauvaise imprégnation du tapis),
- un transfert de charge de la résine au renfort insuffisant causé par une interface nanotube-matrice faible,
- un mauvais alignement global des nanotubes couplé à un phénomène d'ondulations locales (que l'on retrouve à plus grande échelle dans les composites unidirectionnels à fibres longues),
- une tendance à l'enchevêtrement local entre plusieurs nanotubes (regroupement en fagots),
- une teneur volumique en nanotubes trop faible pour que les NTCs puissent jouer pleinement un rôle de renfort.

Par ailleurs, il existe également une autre catégorie de nanocomposites 1D de très faible épaisseur (quelques unités à dizaines de micromètres) constitués de NTCs alignés horizontalement couchés et empilés les uns sur les autres (dans le plan du matériau), et dont les propriétés mécaniques sont extrêmement importantes dans la direction d'alignement des NTC (module élastique de plusieurs dizaines de GPa, et contrainte à la rupture de plusieurs dizaines et centaines de MPa). Elles ne seront pas abordées dans ce manuscrit étant donné que la conduction thermique y a lieu principalement dans le plan et non transversalement à lui.

1.5. Les propriétés thermiques des tapis de NTCs alignés et des nanocomposites 1D

1.5.1. Les régimes de conduction thermique au sein des NTCs individuels et des tapis de NTCs alignés

Dans un premier temps les différents types de régime de conduction thermique vont être explicités de façon simplifiée au niveau d'un nanotube de carbone individuel [Marconnet, 2013]. Le cas d'un ensemble de NTCs tous alignés dans la même direction et solidaires les uns des autres (tapis de NTCs alignés) est abordé par la suite. A l'échelle nanométrique au niveau d'un matériau cristallin tels qu'un NTCs individuel, il existe trois principaux régimes de conduction thermique qui sont fonction de la température:

- un régime balistique aux très basses températures ;
- un régime dit intermédiaire ou « hybride » entre les basses températures et l'ambiante ;
- un régime diffusif entre l'ambiante et les hautes températures ;

Ces trois régimes dépendent en réalité de façon indirecte du libre parcours moyen (LPM) des phonons qui sont les porteurs de charge majoritaires dans le cas de la conduction thermique. Le LPM se définit comme la distance moyenne parcourue par une particule avant de rencontrer une autre particule. Le LPM des phonons a en effet tendance à justement diminuer de plusieurs ordres de grandeur au fur et à mesure que la température augmente : il est de l'ordre du millimètre aux très basses températures, du micromètre à des températures inférieures à l'ambiante et chute jusqu'à 10 – 100 nm à température ambiante et aux hautes températures. Ce qui distingue les différents régimes explicités est en réalité le positionnement du LPM des phonons vis-à-vis de la dimension caractéristique L du matériau à travers lequel la chaleur se propage, en l'occurrence la longueur des NTCs des tapis :

- si $L \ll \text{LPM}$: le régime est balistique et le nombre de phonons est faible ;
- si $L \approx \text{LPM}$: le régime est intermédiaire, tout comme le nombre de phonons ;
- si $L \gg \text{LPM}$: le régime est diffusif et le nombre de phonons est important, d'où un nombre élevé de collisions inter-phonons ;

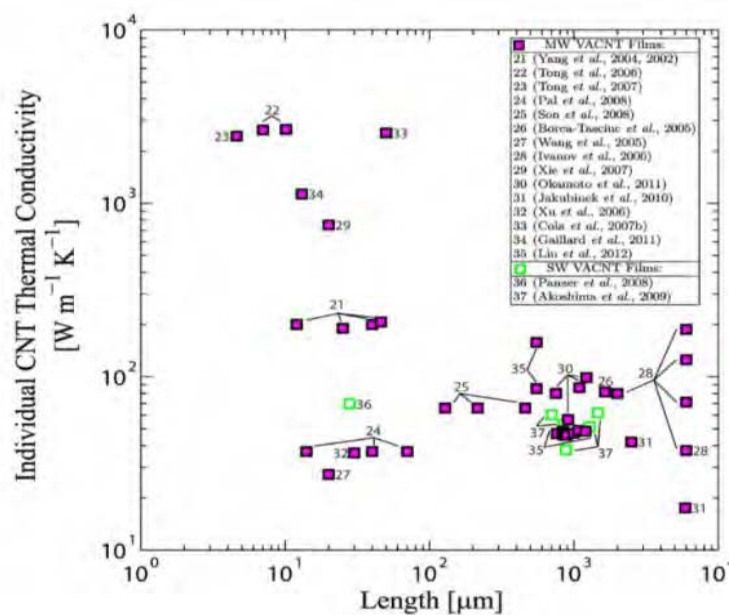
Excepté dans de très rares cas particuliers, le LPM des phonons est toujours supérieur à la longueur d'onde caractéristique des phonons (voisine de 10 angströms) qui est elle-même supérieure à la distance interatomique du réseau cristallin (environ 2-3 angströms).

La température est ainsi le paramètre ayant la plus grande influence sur le transport des phonons au sein de nanomatériaux cristallins. Aux faibles températures (quelques unités à dizaines de Kelvin), le transport de chaleur, effectué de façon quasi-intégrale par les phonons (optiques et surtout acoustiques) via des vibrations atomiques, est dit balistique, c'est-à-dire qu'il se propage très rapidement de proche en proche quasiment sans aucune perte. A géométrie de nanotube imposée et en supposant un nombre de défauts structuraux très faible voire nul, cela induit une augmentation linéaire des valeurs de conductance et de conductivité thermique avec la température, aussi bien pour des NTCs mono que multi-feuillets. Lorsque la température augmente jusqu'à se rapprocher de l'ambiante, des modes de phonons supplémentaires apparaissent et contribuent à exacerber une augmentation de la conductivité avec la température. Un pic est en général atteint à une température proche de l'ambiante (inférieure, égale ou supérieure à elle suivant les matériaux considérés), dans une gamme où une

compétition s'installe entre l'augmentation du nombre de phonons et la diminution de leur libre parcours moyen causée par le processus de diffusion ([Yu, 2005], [Pop, 2006]). A plus haute température, la conductivité commence à décroître car la diffusion entre phonons s'ajoute à la diffusion interfaciale jusqu'à adopter une dépendance en $1/T$ tandis que des processus collisionnels dits Umklapp (aussi appelé « procédé à trois phonons ») conduisent de nombreux phonons à diffuser plusieurs fois sur toute la longueur du nanotube voire entre les parois d'un même NTC (phénomène de diffusion inter-feuillets). La somme de ces phénomènes génère une contribution de plus en plus importante à la résistance thermique de conduction à haute température au sein des NTCs (y compris pour ceux ayant peu de défaut structuraux).

Néanmoins si l'on considère un NTC sans modifier ses caractéristiques (chiralité, longueur, diamètre externe et interne, nombre de parois, nombre de défauts...), la température détermine en réalité de façon indirecte le régime dans lequel on se trouve, car plus elle est élevée, plus le libre parcours moyen (LPM) des phonons diminue de plusieurs ordres de grandeur. A titre indicatif, le LPM est situé en ordre de grandeur autour du millimètre aux basses températures, du micromètre autour de l'ambiante et sur une gamme allant de quelques dizaines à centaines de nanomètres à températures élevées. Cela témoigne de la sensibilité très importante du LPM des phonons vis-à-vis de la température. Cela signifie que pour des NTCs de longueur supérieure ou égale à 1,0 mm (c'est notre cas, voir chapitres suivants), nous sommes très largement en régime diffusif à température ambiante. Précisons que si l'on se place dans le cadre de la dynamique moléculaire, la température de Debye est bien supérieure à la température ambiante pour n'importe quel NTC (proche de celle du graphite et du diamant, respectivement estimées à 2 000 K (graphite isotrope) et à 2 500 K [Akoshima, 2009], [Huang, 2011], [Marconnet, 2013]), ce qui signifie que les effets induits par la mécanique quantique ont une influence prépondérante y compris à des températures que l'on pourrait croire élevées (plusieurs centaines de degrés Celsius). Ainsi dans le domaine de la nanothermique appliquée à des NTCs cristallins de dimensions millimétriques, la loi de Fourier classique est complètement inapplicable à des températures voisines de la température ambiante. Elle ne gouverne en rien les transferts thermiques en régime diffusif ($L(\text{NTC}) \gg \text{LPM}$), par conséquent il est très délicat de prédire les propriétés

(a)



(b)

(individuels et en film
13].

Les facteurs liés à la géométrie des NTCs (longueur, chiralité, diamètre) ont également une influence importante sur les propriétés de conduction thermique. D'un point de vue théorique, les NTCs suivent en effet un mode de transport balistique lorsque leur longueur L (souvent estimée autour de 10 angströms) est inférieure à leur libre parcours moyen (LPM), et à l'inverse diffusif lorsque L devient supérieure au LPM.

Les défauts structuraux tels que lacunes, défauts de Stone-Wales (réarrangement de six cycles de graphène à six carbones accolés en cycles de pentagones et d'heptagones de graphène par le biais d'une rotation à 90° des liaisons C-C), substitution ou ajout d'atomes/impuretés, feuillet de graphène ondulé jouent également un rôle important car ils contribuent en général à diminuer de façon significative (au minimum d'un facteur deux) la conductivité thermique des NTCs. Cela induit que pour une concentration de défauts donnée, la conductance et la conductivité thermique des NTCs individuels et des films de NTCs alignés diminue d'autant plus que la longueur des NTCs augmente, étant donné que la probabilité de rencontrer des défauts structuraux est d'autant plus élevée que la longueur parcourue par les phonons est forte (cf. figure 1.9). Certains travaux comme ceux de [Abot, 2011] démontrent le contraire (passage de 0,7 à 2,0 W/m.K lorsque l'épaisseur du film de NTCs alignés augmente de 3,0 à 8,0 mm, ainsi qu'une augmentation de la conductivité avec la densité relative du tapis de NTCs alignés), mais la tendance majoritaire reste tout de même celle précédemment énoncée.

1.5.2. Principaux facteurs limitant le transfert thermique au sein des tapis de NTCs alignés

Si l'on considère à présent un ensemble de nanotubes associés les uns aux autres sous une géométrie plus ou moins alignée de fagots (« bundles »), de films minces (« buckypaper ») ou de tapis de NTCs alignés (« CNT arrays »), il existe plusieurs causes expliquant que l'on perd en moyenne un voire deux ordres de grandeur en termes de conductivité thermique (quelques dizaines à centaines de W/m.K tout au mieux) par rapport à des NTCs individuels (cf. section 1.2.3).

Premièrement, les nombreux contacts inter-tubes entraînent la création de résistances thermiques qui perturbent la conduction des phonons et participent au phénomène de diffusion et/ou d'amortissement des modes de ceux-ci. Même si les NTCs ont un degré d'alignement très important et sont très espacés (de deux à dix fois la valeur du diamètre externe moyen), certains finissent par se toucher ne serait-ce que sur des longueurs de plusieurs dizaines voire seulement quelques micromètres. Certains travaux ([Hone, 2000], [Fischer, 2003]) sont parvenus à améliorer la conduction thermique de tapis de NTCs alignés de façon significative longitudinalement à la direction principale de ceux-ci grâce à un alignement des NTCs (non alignés à l'état de mat de longueur cinq micromètres) soumis à l'application d'un champ magnétique (augmentation de 40 à environ 220 W/m.K à température ambiante). La probabilité de contact est bien sûr beaucoup plus forte aux extrémités du tapis de NTCs alignés et lorsque les NTCs ont une longueur importante. Peu d'expériences ont clairement mis en évidence un effet en termes de résistance thermique, en revanche de nombreuses simulations et modèles (parfois contradictoires) démontrent un effet du diamètre externe, de l'angle de croisement entre deux NTCs, de l'aire de contact, de l'état d'enchevêtrement des fagots sur la conduction thermique.

Un second paramètre limitant est directement lié à la conductivité intrinsèque des films de NTCs verticalement alignés. Il existe en effet une porosité importante (en générale au moins égale à 85-90 % en volume) entre les tubes qui est bien entendu néfaste vis-à-vis de la conductivité thermique pour une surface donnée (l'air étant par définition un très bon isolant thermique). C'est la raison pour laquelle certaines études comme celle de Lin et al. ont démontré qu'une densification biaxiale de tapis de NTCs alignés destinée à augmenter la teneur volumique en NTCs (ou la densité surfacique en NTCs) pouvait augmenter de manière importante la diffusivité

thermique (environ 30 mm²/sec à l'état initial (teneur volumique proche de 5,0 %), 49-55 mm²/sec à l'issue d'une densification d'un facteur quatre et même dans la gamme 90-103 mm²/sec avec un facteur neuf) à travers l'épaisseur d'un tapis secs de NTCs mult-feuillets alignés [Lin, 2012]. Pour autant, faire en sorte que les NTCs soient les plus proches les uns des autres a non seulement une limite physique généralement située autour d'une teneur volumique en NTCs voisine de 20 % ([Wardle, 2008], [Garcia, 2009], [Cebeci, 2009], [Handlin, 2013]), mais cela génère des contacts inter-tubes de plus en plus nombreux qui favorisent des pertes de conduction thermique d'autant plus significatives. Ainsi, si chaque tapis de NTCs alignés est constitué d'une distribution en diamètre externe et d'un espace entre tubes qui lui est propre, il existe un compromis à trouver pour suffisamment rapprocher les NTCs les uns des autres mais pas trop au risque de créer de nombreuses résistances thermiques. On comprend bien dans ce cas que chaque film de NTCs alignés a une valeur de conductivité thermique maximale qui est forcément très inférieure à celle d'un NTC pris individuellement. C'est ce qui est en partie mis en évidence dans les travaux reportés par Akoshima et al. et Okamoto et al., lesquels appliquent une technique de flash LASER sous vide sur des tapis de NTCs alignés mono-feuillets (épaisseurs supérieures à 1,0 mm) obtenus par CVD [Hata, 2004], à l'état sec et à l'état densifié (15 fois par rapport à l'état initial) [Akoshima, 2009], [Okamoto, 2011]. Contrairement à ce que déduisent Lin et al. concernant l'effet positif d'une densification en nombre de NTCs par unité de surface sur les propriétés thermiques [Lin, 2012], les valeurs de diffusivité thermiques résultantes à température ambiante de tapis de NTCs alignés issues directement de la synthèse (47-77 mm²/sec) et celle de ces mêmes tapis compactés (78-100 mm²/sec) laissent apparaître un gain relatif assez limité. Des échantillons isotropes de graphite ont servi de témoin et présentent des valeurs attendues situées autour de 100 mm²/sec (proches de celles effectuées sur les tapis de NTCs alignés). Les calculs de conductivité thermique du tapis de NTCs mono-feuillets et d'un mono-feuillet constituant ce même tapis donne respectivement des valeurs d'environ 1,9 et 120 W/m.K.

Un troisième facteur déjà évoqué est bien entendu lié à la structure et aux défauts cristallins des NTCs constituant le tapis de NTCs alignés (principalement les défauts localisés sur la couche ou les premières couches externes des nanotubes). Ainsi, plusieurs auteurs démontrent qu'un traitement thermique post-CVD à haute température (à l'issue de la synthèse et sous atmosphère inerte) appelé recuit, même s'il ne permet pas de faire disparaître absolument tous les défauts de structure, peut entraîner une amélioration importante des propriétés de conduction thermique grâce principalement à une meilleure graphitisation des plan de graphène constituant chacun des NTCs. Au moyen d'une technique de flash LASER propre à leur groupe de recherche, Ivanov et al. ont mesuré des valeurs de diffusivité thermiques et calculé à partir de celles-ci des conductivités thermiques sur des tapis de NTCs alignés (épaisseur allant de 2,0 à 6,0 millimètres, teneur volumique en NTCs située autour de 8 ± 1 %) bruts et recuits (cycle à 2 800 °C sous argon durant deux heures) aux caractéristiques identiques [Ivanov, 2006].

Dans la direction longitudinale à celle des NTCs, la diffusivité thermique passe ainsi d'une gamme de {42-90 mm²/sec} à des valeurs allant jusqu'à 210 mm²/sec, et la conductivité thermique déduite du tapis de NTCs alignés est améliorée d'une gamme de {3,0-6,4 W/m.K} à {10-15 W/m.K}; de même le gain en cristallinité est quantifié par Raman et l'on note une augmentation d'un facteur huit du rapport des intensités de la bande G sur la bande D. En utilisant ces deux techniques (flash LASER et spectroscopie Raman) de manière identique sur des échantillons bruts et ayant subi un recuit relativement modéré (980 °C durant deux heures sous argon/H₂), Lin et al. parviennent à légèrement augmenter la diffusivité thermique des tapis de NTCs alignés (de 29,5 à environ 34,0 mm²/sec) ainsi que la conductivité thermique déduite pour les NTCs individuels (augmentation de 540 à 620 W/m.K) tout en diminuant le ratio ID/IG de 7 % [Lin, 2012]. Jin et al. ont également montré au moyen d'une technique de mesure quatre points qu'une augmentation progressive de la température de recuit (100, 1 250 et 2 800 °C durant quatre heures) sur des fagots de NTCs alignés (épaisseur de 1,5 mm) aux caractéristiques similaires génère une augmentation de la conductivité thermique (respectivement de 2.5, 8.0 et 23.0 W/m.K, soit un facteur neuf entre le tapis de NTCs alignés recuit à 2 800 °C et le moins recuit à 100°C) [Jin, 2007]. En outre, Kaul et al. et Bifano et al. emploient une sonde platine suspendue "en T" destinée à mesurer les résistances thermiques respectives d'une

série de plusieurs NTCs multi-feuillets individuels (longueurs de quelques dizaines de micromètres) extraits de tapis de NTCs alignés suivant la méthode 3-oméga [Krapez, 2012] avec contact [Kaul, 2012], [Bifano, 2012]. Lorsque l'on passe des NTCs bruts à ceux ayant subi un traitement thermique (20 heures à 3 000 °C), une augmentation d'un facteur cinq est établie pour la conductivité thermique moyenne (de 44 ± 29 W/m.K à 216 ± 149 W/m.K), avec un maximum notable mesuré de 765 ± 153 W/m.K pour le nanotube recuit le plus aligné/droit et de structure très cristalline (valeurs beaucoup plus faibles pour des NTCs alignés recuits comportant certains défauts de structure ou des sinuosités de type "kinking"). Une étude similaire (sans et avec traitement thermique à 2 800 °C durant 20h00) de Mayhew et al. portant sur des nanofibres de carbone commerciaux (longueurs de quelques unités à dizaines de micromètres, diamètres compris entre 100 et 500 nm supérieurs à ceux des NTCs individuels) conduit à une augmentation encore plus spectaculaire de la conductivité thermique moyenne, à raison de $4,5 \pm 3,1$ W/m.K à 160 ± 139 W/m.K [Mayhew, 2013]. Llaguno et al. ont enfin clairement montré l'importance de la structure cristalline des NTCs à travers une comparaison entre des échantillons bruts et recuits à différentes températures (le paramètre considéré étant la conductivité thermique normalisée sur la température), que ce soit pour des mats de NTCs non orientés ou alignés au moyen d'un champ magnétique [Llaguno, 2001]. D'une façon générale, il est souvent reporté d'imposer une température de recuit d'au moins 1 900°C pour commencer à reconstruire les sites du réseau cristallin comportant des défauts de structure suivant une orientation graphitique pour des NTCs multi-feuillets. Indépendamment du fait d'appliquer un traitement thermique aux NTCs constituant un tapis de NTCs alignés donné, certaines études comme celle de Chen et al. démontrent de façon incontestable que la diffusivité thermique de tapis de NTCs mono-feuillets alignés augmente d'autant plus fortement (de 20 à 100 mm²/sec) que le rapport en intensité de la bande D sur la bande G (obtenu par spectroscopie Raman) est faible (c'est-à-dire que la structure cristalline des NTCs présente peu de défauts) [Chen, 2013].

Il peut également arriver que tous les NTCs émergeant du tapis ne contribuent pas tous à transférer la chaleur arrivant à la surface du tapis avec ses NTCs alignés émergeant (à cause d'enchevêtrement, de trop nombreux contact inter-tubes, de défauts cristallins...). Certains travaux assez rares comparent également les propriétés thermiques de nanotubes mono-, double et multi-feuillets synthétisés à l'aide d'un procédé identique [Zhao, 2009]. Cela est bien sûr uniquement possible avec des techniques nécessitant un pré-dépôt de catalyseur afin de contrôler l'épaisseur du film ainsi que la taille des nanoparticules (qui déterminent en très grande partie le diamètre externe des NTCs qui « poussent » à partir d'elles). La technique flash LASER a ainsi été mise en œuvre sur des tapis de NTCs alignés d'épaisseur constante (450 µm) et montre une diminution progressive de la diffusivité thermique (environ 38 mm²/sec pour des NTCs avec un seul feuillet, 32 mm²/sec s'ils ont deux parois et proche de 20 mm²/sec pour des multi-feuillets), ce qui aurait tendance à confirmer l'effet non négligeable de la diffusion inter-feuillet sur la diffusion des phonons.

Dans le cas de technique de mesure nécessitant un contact, il est quasiment impossible d'empêcher des résistances de contact ou d'interface avec le substrat de croissance si la mesure a lieu sur un tapis NTC non décollé et toujours solidaire de celui-ci. Ces valeurs de résistances s'étendent typiquement de quelques dixièmes à plusieurs dizaines de mm²/K.W. Elle est logiquement encore plus élevée si le tapis de NTCs alignés est déplacé sur un autre substrat à l'issue de la croissance ou si une couche métallique conductrice (or, chrome, argent, indium...) est déposée en surface suivant la rugosité de surface des tapis de NTCs alignés qui peut faire en sorte que seule une très faible minorité de NTCs soient en contact avec la sonde (substrat, dépôt conducteur...) lors de la mesure et contribue réellement au transfert de chaleur. C'est la raison pour la laquelle une légère pression mécanique est en général souhaitée, le plus faible possible pour éviter d'entraîner un flambage des tubes du film.

1.5.3. Synthèse des propriétés thermiques des tapis de NTCs verticalement alignés

D'une manière générale, les techniques de mesure des propriétés thermiques peuvent être divisées en deux catégories: celles mettant en jeu un contact entre une sonde de mesure et les NTCs alignés de l'échantillon à caractériser (méthode auto-chauffante trois-oméga...) et celles sans aucun contact entre la source d'excitation, l'échantillon et le détecteur de signal (thermoréfectance, photothermoélectrique, photoacoustique, flash LASER...). Les méthodes sans contact sont reconnues comme étant plus fiables que les premières, mais dans certaines situations spécifiques (si l'on souhaite par exemple accéder à des informations très locales) et en fonction de l'information que l'on souhaite (une résistance thermique plutôt qu'une conductance ou une conductivité) ou de l'application visée, les données obtenues via un contact peuvent s'avérer plus intéressantes et plus riches en termes d'informations. Les résultats principaux reportés dans la littérature relatifs aux propriétés thermiques longitudinales et transverses des tapis de NTCs alignés sont regroupés dans le tableau 1.4. La grande majorité des tapis synthétisés sont constitués de NTCs multi-feuillets élaborés selon différentes techniques de dépôt chimique en phase vapeur; si les travaux mentionnés de référence à des tapis de NTCs mono-feuillets, cela sera dans ce cas clairement explicité dans le tableau 1.4. Quelques études mentionnant des mesures de propriétés au niveau de fagots de NTCs alignés, voire même de NTCs individuels issus d'un tapis de NTCs alignés sont également présentées.

Dans la direction longitudinale à l'axe principal des NTCs des tapis pour différentes teneurs volumiques en NTCs et longueurs moyennes en NTCs, les valeurs de diffusivité et de conductivité thermique déterminées oscillent respectivement entre quelques unités et quelques centaines de mm^2/sec , et entre quelques unités et quelques dizaines de W/m.K . La conductivité longitudinale intrinsèque mesurée ou calculée des NTCs individuels constituant les différents tapis s'élève quant à elle à plusieurs centaines d'unités. Concernant les composantes transverses de diffusivité et de conductivité thermique des tapis de NTCs alignés reportées par certaines équipes dans la littérature, elles s'avèrent en moyenne inférieures d'un ordre de grandeur aux composantes longitudinales (de quelques dixièmes à quelques unités de mm^2/sec et de W/m.K). Il est donc bien vérifié que la forte anisotropie géométrique induit naturellement une très forte anisotropie des propriétés thermiques en découlant.

Les données groupées dans le tableau 1.2, montrent que deux facteurs d'amélioration de la conductivité thermique des tapis poreux de NTCs alignés se dégagent : le traitement thermique post-CVD (ou recuit) et la teneur volumique en NTCs. Concernant cette dernière, des travaux complémentaires à ceux de Lin et al. ont permis de mettre en évidence qu'une densification mécanique (uni- ou biaxiale) de tapis de NTCs alignés remplis d'air entraînait de fait une augmentation de la teneur volumique en NTCs [Lin, 2012]. Gu et al. suivent ainsi une méthodologie similaire sur des films d'épaisseur 500 μm en augmentant progressivement la teneur volumique en NTCs de 0,9 à 2,0 puis à 4,2 %, les diffusivités (mesurées avec un nanoflash LASER) et conductivités thermiques (calculées à partir de la diffusivité, de la densité et de la capacité calorifique massique) progressent ainsi respectivement de 48,7 à 61,8 puis 81,5 mm^2/sec , et de 45,2 à 57,3 puis 75,5 W/m.K [Gu, 2011a].

Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif des principales études rapportées concernant les mesures de diffusivité/conductivité thermiques (dans les directions longitudinales et transverses par rapport à l'alignement des NTCs) au niveau des tapis de NTCs dans différents états structuraux

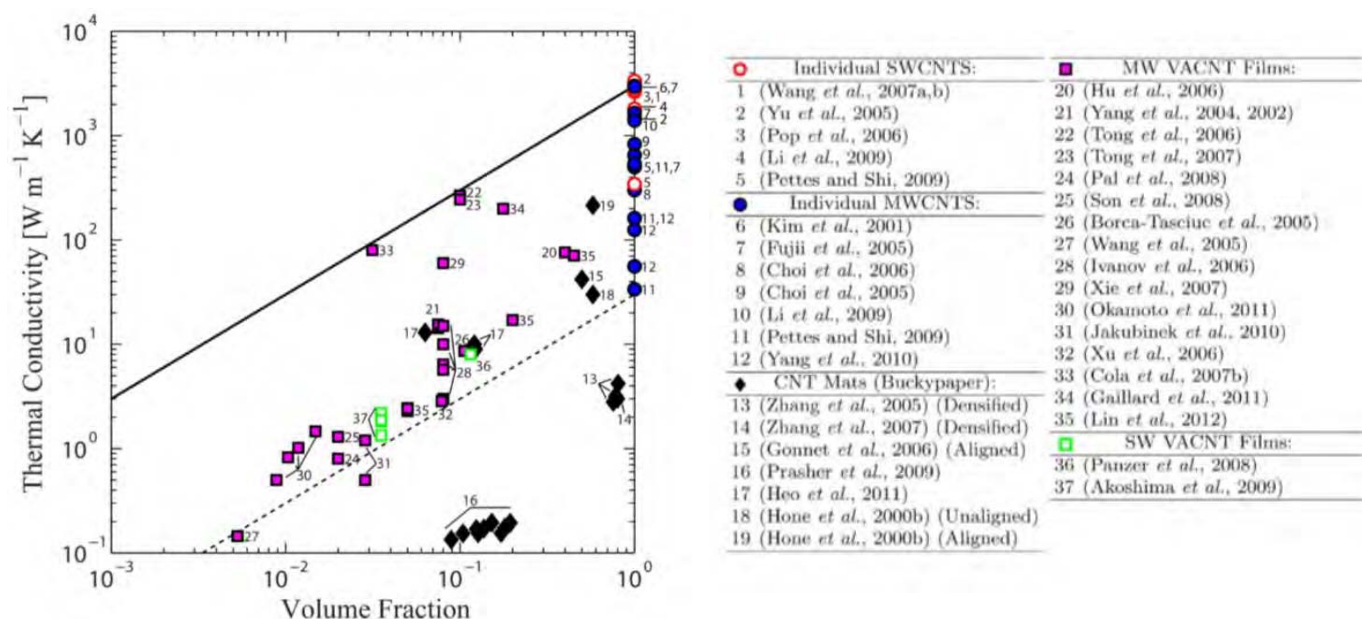
| Référence | Epaisseur du tapis de NTCs alignés (mm) | Teneur volumique en NTC V_{NTC} (%) | Technique de mesure | T° (K) | Diffusivité α du tapis de VACNT (mm^2/sec) | Conductivité $\lambda_{//}$ du tapis de VACNT (W/m.K) | Conductivité thermique $\lambda_{//}$ des NTCs individuels du tapis de VACNT (W/m.K) |
|-----------------------|--|---|--|-------------------------|--|--|---|
| [Tong, 2007] | < 10 μm | | Thermoréfectance en régime transitoire | Ambiante | $\alpha_{//} \in \{300 - 840\}$ | $\lambda_{//} \in \{244 - 265\}$ | |
| [Borca-Tasciuc, 2005] | 1,64 mm | | Photothermoélectrique et trois-oméga (3ω) auto-chauffante | {180 – 300} | $\alpha_{//} \in \{52 - 64\}$; $\alpha_{\perp} \in \{2,08 - 2,56\}$ | | |
| [Hu, 2006] | 13,0 μm | | Trois-oméga (3ω) | {295 – 323} | | $\lambda_{//} \in \{74 - 83\}$ | |
| [Xie, 2007] | 20 μm | | Flash LASER | Ambiante et {223 – 473} | $\alpha_{//} = 460$ | $\lambda_{//} = 60$ | $\lambda_{//} \approx 750$ |
| [Shaikh, 2007b] | 200 μm | | | Ambiante | | $\lambda_{//} = 8,3$ | |
| [Lin, 2012] | {0,02 – 2,8 mm} | 5 20 (densifié x4) 45 (densifié x9) | Flash LASER | Ambiante | $\alpha_{//} = 29,45$; $\alpha_{//}$ (densifié 4 fois) $\in \{49 - 55\}$; $\alpha_{//}$ (densifié 9 fois) $\in \{90 - 103\}$ | $\lambda_{//} = 27,0$ (non densifié) | $\lambda_{//} = 540 \pm 30$ |
| [Gaillard, 2011] | {20 – 30 μm } | ≈ 30 | Pyrométrie infrarouge dynamique | Ambiante | | $\lambda_{//} \in \{180 - 200\}$ | $\lambda_{//} \geq 1\,200$ |
| [Hou, 2006a, b] | {1,14 – 1,91 mm} Fagots de NTCs mono-feuillets alignés (diamètre = 40 μm) | | Méthode photothermique 3-oméga auto-chauffante | Ambiante | $\alpha_{//} \in \{12,7 - 19,8\}$ $\alpha_{//} \in \{29,8 - 66,4\}$ (moyenne = 46,8) | | |
| [Marconnet, 2011] | 500 μm | {0,5 – 16} | Microscopie infrarouge comparative en régime permanent | Ambiante | | $\lambda_{//} \in \{0,29 - 3,6\}$ | |

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|-------------------|--|-------------|---|--|--------------------------------------|
| [Marconnet, 2012] | 100 μm | 0,5 | Microscopie infrarouge comparative en régime permanent | Ambiante | | $\lambda_{//} \approx 3,0$ | $\lambda_{//} \geq 500$ |
| [Gao, 2013] | {5 – 81 μm } | 7 | Thermoréfectométrie | Ambiante | $\alpha_{//} \in \{37 - 56\}$ | $\lambda_{//} \in \{2,1 - 3,5\}$ | |
| [Le Khan, 2010] | {10 – 100 μm } | | Impédancemétrie thermique | Ambiante | | $\lambda_{//} \approx 4,0$ | |
| [Panzer, 2008] | 28 μm (tapis de NTCs mono-feuillets) | ≈ 12 | Thermoréfectance | Ambiante | | $\lambda_{//} \approx 8,0$ | |
| [Gonnet, 2004] | 20 μm (buckypaper à NTCs mono-feuillets alignés) | {1,0 – 10,0} | Méthode thermoélectrique comparative | {100 – 300} | | $\lambda_{//} \in \{10 - 41,5\}$ $\lambda_{\perp} \in \{3 - 20\}$ | |
| [Hone, 2000] | {1,3 – 5 μm } | | Mesure de résistivité électrique | {10 – 300} | | $\lambda_{//} \approx 220$ à T°C ambiante | |
| [Akoshima, 2009], [Okamoto, 2011] | {0,70 – 1,47 mm} (Tapis de NTCs mono-feuillets) | | Flash LASER sous vide | Ambiante | $\alpha_{//} \in \{47 - 77\}$ (moy. = 66,0) $\alpha_{//}$ (densifié 15 fois) $\in \{78 - 100\}$ (moy. = 89,0) | $\lambda_{//} = 1,9$ | $\lambda_{//} = 120$ |
| [Ivanov, 2006] | $\geq 2,0$ mm | $\approx 8 \pm 1$ | Flash LASER | Ambiante | α_{\perp} (brut) = $1,1 \pm 0,1$; $\alpha_{//}$ (brut) $\in \{42 - 90\}$; $\alpha_{//}$ (recuit 2 800 °C) = 210 ± 20 | λ_{\perp} (bruts) $\in \{0,08 - 0,14\}$; $\lambda_{//}$ (bruts) $\in \{3,0 - 6,4\}$; $\lambda_{//}$ (recuits 2 800 °C) $\in \{10 - 15\}$; | |
| [Jin, 2007] | 1,5 mm (fagots de NTCs multi-feuillets alignés) | $\approx 8 \pm 1$ | Mesure 4 points | {2 – 300} | | $\lambda_{//}$ (bruts) = 2,5 ; $\lambda_{//}$ (recuits à 1 250 °C) = 8,0 ; $\lambda_{//}$ (recuits à 2 800 °C) = 23,0 | |
| (1) [Kaul, 2012], | Quelques dizaines de μm | ≈ 8 | Méthode thermoélectrique 3- | {240 – 300} | | | $\lambda_{1//}$ (bruts) ≈ 60 |

| | | | | | | | |
|--------------------|--|---------------------------------------|--|-------------|---|--|--|
| (2) [Bifano, 2012] | (NTCs individuels) | | oméga (sonde Wollaston en "T") | | | | $\lambda_{2//}$ (bruts) = 44 \pm 29 ; $\lambda_{//}$ (recuits à 3 000 °C) = 216 \pm 149 ; |
| [Chen, 2013] | \approx 300 μ m (tapis de NTCs mono-feuillets) | | Flash LASER | Ambiante | $\alpha_{//} \in \{20 - 100\}$ | | |
| [Zhao, 2009] | 450 μ m | {0,8 – 2,7} | Flash LASER | Ambiante | $\alpha_{//}$ (mono-feuillet) = 38 $\alpha_{//}$ (bi-feuillets) = 32 $\alpha_{//}$ (multi-feuillets) = 20 | | |
| [Gu, 2011a] | 500 μ m | 0,9, 2,0 et 4,2 (2 densifications) | Flash LASER | Ambiante | $\alpha_{//} = 48.7, 61.8$ et 81.5 | $\lambda_{//} = 45.2, 57.3$ et 75.5 | |
| [Jakubinek, 2010] | {1,3 - 5,9 mm} | < 3 | Méthode de mesure en régime stationnaire | Ambiante | | $\lambda_{\perp} = 0,04$; $\lambda_{//} \in \{0,4 - 1,0\}$; | |
| [Sinha, 2005] | {1,0 - 50 μ m} (NTCs mono-feuillets) | | Méthode de calorimétrie | {300 – 400} | | $\lambda_{\perp} \in \{1,52 - 1,64\}$ | |
| [Yang, 2002] | {10 – 50} | \approx 7 – 8 | Technique de réflectance photothermique pulsée | Ambiante | $\alpha_{//} \in \{7 - 90\}$ | $\lambda_{//} \in \{12 - 17\}$ | $\lambda_{//} \approx 200$ |

Afin de donner une vision d'ensemble permettant de quantifier l'influence de la teneur volumique en NTCs sur une propriété telle que la conductivité thermique de nano-objets constitués d'un ou plusieurs NTCs alignés, la figure 1.10 [Marconnet, 2013] construite à partir des données les plus souvent citées issues dans la littérature montre clairement que plus la fraction volumique en NTCs est élevée, meilleures sont les propriétés thermiques longitudinales mesurées au niveau des tapis. La diminution de celles-ci est également mise en évidence lorsque l'on passe d'une conduction à travers un NTC individuel à un ensemble de NTCs liés les uns aux autres et tous alignés dans une seule et même direction.

D'une manière générale, il est logique de perdre au moins un ordre de grandeur entre les composantes longitudinales et transverses étant donné que les phonons se propagent d'une manière quasi-exclusive au sein des feuillets de graphène constituant chacun des nanotubes de carbone du tapis, lesquels ont une anisotropie très marquée dans la direction parallèle à celle de l'axe principal des NTCs. D'autre part, il est évident que la porosité transverse, l'ondulation des NTCs et les inévitables contacts inter-tubes ne favorisent que très peu une diffusion de de chaleur dans cette direction.



subissent une contraction au fur et à mesure que la température augmente. Ainsi, Musso et al. mesurent par TMA un coefficient d'expansion thermique négatif égal à $-1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sur un échantillon de tapis de NTCs alignés brut, alors qu'il reste nul sur un échantillon identique à l'état graphitisé (recuit à 2100°C durant 30 minutes) [Musso, 2007a]. Heo et al. convergent vers la même conclusion avec des coefficients d'expansion compris entre $-1,0 \cdot 10^{-5}$ et $-1,32 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [Heo, 2011]. Vileta et al. ont quant à eux établi un coefficient d'expansion thermique négatif sur une fibre de NTCs alignés [Vileta, 2012]. Au moyen d'une étude en diffraction des rayons X, Maniwa et al. trouvent un coefficient d'expansion thermique légèrement négatif de $-0,15 (\pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans l'orientation transverse de NTCs mono-feuillets [Maniwa, 2001]. Par ailleurs, une diminution très nette du coefficient d'expansion thermique a lieu lorsque la teneur volumique en NTCs augmente de 0 à 10 % au sein du composite "tapis (ou fagot) de NTCs alignés / matrice organique".

Si l'on étudie pour terminer l'effet de la température sur la capacité calorifique massique, la diffusivité ou la conductivité thermique de tapis de NTCs alignés, les tendances ne sont pas aussi clairement établies qu'on pourrait le croire dans la littérature, même si globalement les effets thermiques vont souvent dans le sens d'une meilleure conduction thermique. Xie et al. montrent une augmentation très légère de la diffusivité thermique entre -50°C et 200°C , mais beaucoup plus affirmée concernant la conductivité thermique [Xie, 2007]. Sinha et al. mettent quant à eux en évidence une augmentation linéaire de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique (composante transverse à l'alignement principal des NTCs) avec la température comprise entre 300 et 400 Kelvin [Sinha, 2005]. Castellino et al. montrent de la même manière une augmentation quasi-linéaire de la capacité calorifique massique avec la température pour des NTCs mono- et multi-feuillets entre 320 et 800 K [Castellino, 2010]. Jakubinek et al. et Jin et al. observent la même tendance linéaire pour la conductivité thermique entre 1,8 et 390 K [Jakubinek, 2010], [Jin, 2007], de même que Fischer et al. entre 10 et 300 K sous un champ magnétique de 7 et 26 Tesla [Fischer, 2003], Llaguno et al. entre 15 et 100 K sur des buckypaper de NTCs également alignés par un champ magnétique intense [Llaguno, 2001] ou encore Hu et al. entre 290 et 330 K [Hu, 2006]. En revanche, Borca-Tasciuc et al. notent une invariance, voire une très légère diminution de la diffusivité thermique avec la température entre 170 et 290 Kelvin [Borca-Tasciuc, 2005], de même que Heo et al. entre 300 et 410 K [Heo, 2011]. Akoshima et al. mesurent une décroissance très nette de la diffusivité thermique d'un tapis de NTCs mono-feuillets (épaisseur supérieure à 1,0 mm) entre l'ambiante et $1\,000^{\circ}\text{C}$ suivant une exponentielle décroissante (chute d'environ 56 à $27\text{ mm}^2/\text{sec}$) [Akoshima, 2009]. Gonnet et al. déterminent une augmentation linéaire de la conductivité thermique de 10 à 42 W/m.K dans la direction parallèle à l'axe d'alignement principal des NTCs au niveau de buckypaper magnétiquement alignés [Gonnet, 2004].

1.5.4. Autres géométries de NTCs alignés

Des configurations autres que des tapis de NTCs (verticalement ou horizontalement) alignés ont par ailleurs permis d'atteindre des propriétés thermiques au moins équivalentes. Parmi les exemples les plus remarquables, Behabtu et al. ont mesuré à l'aide d'une méthode 3-oméga la conductivité longitudinale à travers une fibre de NTCs (dopée à l'iode et dépourvu de tout élément organique additionnel de type polymère ou solvant) élaborée par étirement en voie humide pour aboutir à une valeur de $380 \pm 15\text{ W/m.K}$ et même de 635 W/m.K si les NTCs sont au préalable dopés à l'iode [Behabtu, 2013]. A l'aide d'une technique avec contact (méthode 3ω avec montage « en T ») sous MEB in-situ, Mayhew et al. ont quant à eux déterminé une valeur de conductivité thermique longitudinale moyenne de 448 ± 61 au niveau de fibres de NTCs brutes (n'ayant subi aucun traitement thermique) pour des longueurs relativement importantes comprises entre 9 et 12 mm et des diamètre de 12-14 μm [Mayhew, 2014]. Néanmoins il est évident que des fibres de NTCs alignés (de seulement quelques micromètres de diamètres) ne permettent pas d'obtenir des surfaces conductrices de dimensions équivalentes à celles des tapis de NTCs alignés (plusieurs centaines à milliers de cm^2 sur des épaisseurs de plusieurs millimètres à l'heure actuelle).

Par ailleurs, des études telles que celle de Li et al. permettant d'élaborer des composites « multicouches de graphène superposées / époxy » (teneur en masse de 11,8 %) mettent en évidence une conductivité thermique supérieures de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la résine époxy seule (augmentation de 16,75 à $33,54\text{ W/m.K}$ dans le plan, et de 5,43 à $7,55\text{ W/m.K}$ transversalement à celui-ci lorsque la température passe de 40 à 90°C) [Li, 2014].

Un état de l'art détaillé montre ainsi dans l'ensemble que les propriétés thermiques de tapis de NTCs alignés peuvent quasiment rivaliser (en valeurs absolues) avec les métaux et alliages les plus conducteurs (diffusivités et conductivité thermiques de (respectivement) plusieurs dizaines à centaines de mm^2/sec et Watt par mètre et par

Kelvin), même si elles s'avèrent s'établir à au moins un ordre de grandeur en-dessous de celles atteintes par des NTCs individuels. Les techniques de mesure sont extrêmement variées et généralement complémentaires les unes avec les autres. L'augmentation de la densité en nombre des NTCs par unité de surface et un traitement thermique dont la température est supérieure à 1 900 °C sont les deux point-clés sur lesquels il est nécessaire d'insister afin d'améliorer les propriétés de conduction. Néanmoins, le risque nanométrique vis-à-vis de la dissémination et des risques potentiels sur la santé ne permet d'envisager l'utilisation de ce matériau que dans deux cas bien précis : soit s'il est complètement confiné dans une enceinte fermée, soit s'il est enrobé par une matrice qui lierait les NTCs entre eux en comblant toutes les porosités entre ceux-ci. Le sujet de thèse porte sur le second cas, au niveau duquel nous allons nous pencher au point suivant.

1.5.5. Propriétés thermiques des nanocomposites 1D constitués de NTCs verticalement alignés

De manière similaire aux propriétés mécaniques des nanocomposites constitués de NTCs alignés (mono- ou multi-feuilletés), les propriétés thermiques évaluées sur ces mêmes matériaux sont peu nombreuses et très minoritaires par rapport à celles estimées sur des composites constitués de NTCs aléatoirement répartis. Si les gains relatifs en termes de diffusivité ou de conductivité thermique sont intéressants sur ces derniers (à hauteur de plusieurs dizaines voire centaines de pourcents) par rapport aux valeurs des matrices organiques isolantes (conductivité thermique à l'ambiante de l'ordre de 0,1-0,3 W/m.K), les nombreux résultats obtenus en valeur absolue ne montrent pas d'amélioration significative avec des valeurs de conductivité thermique en général inférieures à 1,0 W/m.K avec [Gojny, 2006] ou sans fonctionnalisation de surface des NTCs dispersés ([Biercuk, 2002], [Du, 2006], [Bonnet, 2007], [Bozlar, 2010], [Park, 2012]). Il est en effet extrêmement difficile d'individualiser de manière homogène les NTCs dispersés au sein d'une matrice (regroupement locaux en fagots de NTCs en contact les uns avec les autres, création de contacts...) tout en empêchant l'existence de zones trop larges et trop nombreuses de matrice seule. De plus, les teneurs volumiques en NTCs maximales respectant cette condition sont également limitées à quelques unités (4-5 % en masse maximum). Enfin, les chemins de conduction thermique sont beaucoup plus difficiles à créer au sein de la matrice sur des distances de plusieurs centaines de micromètres si les nano-objets sont courts et dispersés (et ce quelle que soit la direction considérée).

Voilà pourquoi les nanocomposites constitués de NTCs alignés dans une seule et même direction présentent des potentialités beaucoup plus importantes en dépit d'une anisotropie très prononcée. Au niveau des avantages inhérents à l'élaboration de composites à partir de tapis de NTCs, la préforme nanoporeuse est en effet déjà auto-supportée et constituée de NTCs espacés, liés les uns aux autres par des liaisons Van der Waals et pour la plupart individualisés ; en outre les NTCs alignés enrobés conduisent les phonons dans une seule et même direction avec un nombre de contacts inter-tubes qui s'avère moins important que dans le cas où les NTCs sont dispersés. Quant aux teneurs volumiques, elles peuvent atteindre des fractions volumiques beaucoup plus importantes (jusqu'à 15-20 % en volume), ce qui permet d'avoir des valeurs de densités surfaciques en NTCs élevées.

Parmi les matrices constituant les nanocomposites constitués de NTCs alignés dont les propriétés thermiques ont été évaluées, les matrices organiques (polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polyuréthane, époxy,...) sont de très loin les plus employées pour les mêmes raisons déjà évoquées auparavant ([Han, 2011], [Mac Namara, 2012]). Parmi elles, les nuances d'époxy sont celles au niveau desquelles la plupart des études ont été menées du fait de leur propriétés mécaniques élevées, de l'affinité avec laquelle ces résines sont capables d'imprégner tous types de préforme carbonée ainsi que de leur facilité de mise en oeuvre en vue de déboucher sur des applications relativement bon marché nécessitant un nombre minimal d'étapes. Le tableau 1.3 résume ainsi les

études de propriétés thermiques les plus représentatives réalisées sur des composites NTCs alignés bruts/matrice organique dans la direction longitudinale à l'axe principal d'alignement des NTCs (ainsi que dans la direction transverse sur certains nanocomposites 1D) au cours des quinze dernières années. Les caractéristiques des composites employés ainsi que les techniques de mesure employées sont également mentionnées à titre informatif.

Tableau 1.3 : Tableau récapitulatif des principales études rapportées concernant les mesures de diffusivité/conductivité thermiques (dans les directions longitudinale et transverse par rapport à l'alignement des NTCs) au niveau de nanocomposites "tapis de NTCs alignés / matrice organique".

| Référence | Épaisseur du composite à VACNT (mm) | Matrice du composite | W_{NTC} / V_{NTC} (%) | Technique de mesure | Conductivité thermique λ (W/m.K) à 300 K |
|-----------------------|--------------------------------------|---|-------------------------|---|--|
| [Choi, 2003] | 500 μ m | Epoxy (nuance non indiquée) | 3,0 wt % | Méthode comparative par infra-rouge | Sous vide à 300 K : λ (époxy seule) = 2,2 ; $\lambda_{//}$ (NTCs alignés / époxy) \approx 5,8 (sous 15 Tesla) et 6,5 (sous 25 Tesla) |
| [Huang, 2005] | 300 μ m | Résines S160 (élastomère conductrice Sylgard 160) et silicone 706 (non conductrice) | 0,4 vol. % | Mesure de résistance thermique de contact en régime permanent (norme ASTM D5470) | λ (S160) = 0,56 W/m.K ; λ (706) = 0,23 W/m.K ; $\lambda_{//}$ (tapis de NTC alignés / S160) = 1,21 ; $\lambda_{//}$ (tapis de NTC alignés / 706) = 0,88 ; $\lambda_{//}$ (tapis de NTC alignés) calculée = 160 ; |
| [Ivanov, 2006] | 2,0 mm | Epoxy (SpecificFix-40) | $8,0 \pm 1$ vol. % | Flash LASER | $\lambda_{//} = 5,5 \pm 0,7$ (= 20 x λ (résine)) |
| [Borca-Tasciuc, 2007] | {300 - 450 μ m} | Poly-diméthylsiloxane (PDMS) déposée par spin-coating ("à la tournette") | 2,0 vol. % | Technique photothermoélectrique ($T^{\circ}\text{C} \in \{180 - 300 \text{ K}\}$) | λ (PDMS) \approx 0,18 W/m.K ; $\lambda_{//}$ (composite) $\in \{1,2 - 3,8\}$ |
| [Haggenmueller, 2007] | 445 μ m (NTCs mono-feuillets) | Polyéthylène cristallin basse et haute densités : Taux de cristallinité (LDPE) \approx 33 % ; Taux de cristallinité (HDPE) \approx 78 % | 0,2 vol. % | Méthode comparative par infra-rouge | - λ (LDPE) \approx 0,26 ; λ (HDPE) = 0,5 ; - $\lambda_{//}$ (SWCNT/LDPE) \approx 1,8 ; - $\lambda_{//}$ (SWCNT/HDPE) \approx 3,5 ; |

| | | | | | |
|--|--|--|--|---|---|
| [Sihn, 2008] | 30 μm (mise en sandwich du nanocomposite entre deux plaques de graphite (TIM)) | Mélange en solution « 10 % EPON 862/EPICURE – acétone » | 10 vol. % | Flash LASER | - λ (époxy) = 0,275 ; - λ (graphite pyrolytique) = 447,7 ; - λ (graphite – époxy - graphite) = 0,79 ; - $\lambda_{//}$ (graphite - tapis de NTCs alignés/époxy - graphite) = 250,4 |
| [Koziol, 2011] | 340 μm | Polystyrène (PS) | 20 wt % | Hot Disk | - $\lambda_{//} = 6,1 \pm 0,3$; - $\lambda_{\perp} = 2,3 \pm 0,2$; |
| [Marconnet, 2011] | 1,0 - 1,5 mm | Epoxy RTM 6 | {1,0 – 16,7 vol. %} | Méthode comparative par microscopie IR et thermoréfectance pompe-sonde | - λ (RTM 6) = 0,27 W/m.K ; - $\lambda_{\perp} \text{ max} = 2,41$ ($\Phi_{\text{volum. MWNTCs}} = 14,8 \text{ vol. \%}$) ; - $\lambda_{//} \in \{0,46 - 4,87\}$ |
| [Le Khan, 2012a et b] [Le Khan, 2010] [Leveugle, 2013] | {10 - 250 μm } | Interface composite « polymères conducteurs (PEMA et HLK 5) – tapis de NTCs multi-feuillets ». | Dépôt du polymère uniquement à chaque extrémité des NTCs (face) sur une épaisseur de 400-600 nm) | Impédancemétrie thermique / Flash LASER | $\lambda_{//}$ (composite en partie densifié) $\in \{10 - 12\}$; |
| [Kaul, 2012] | 2,1 mm | Epoxy (système EPON 862 / EPICURE W) | $\approx 8,0 \text{ vol. \%}$ | Méthode thermoélectrique trois-oméga (mesure de la tension avec une sonde Wollaston en T) | - λ (système EPON 862) = $0,224 \pm 0,02$; - $\lambda_{//}$ (composite recouvert d'un dépôt d'étain Sn) = $5,8 \pm 0,64$; - λ (NTC individuel du tapis) ≈ 60 ; |
| [Gonnet, 2004] | 150 μm (Buckypaper avec NTCs mono-feuillets alignés) | Epoxy (EPON 862) | | Méthode thermoélectrique comparative | $\lambda_{//} = \lambda_{\perp} \approx \{7 - 8\}$ |

On peut remarquer que les valeurs de conductivité thermique longitudinales des composites “tapis de NTCs alignés / époxy” s’élèvent à quelques unités et s’avèrent proches ou un ordre de grandeur inférieures comparées à la plupart de celles déterminées au niveau de tapis de NTCs verticalement alignés (quelques unités à quelques

dizaines de mm^2/sec et W/m.K , voir tableau 1.3). Les composantes transverses sont également du même ordre de grandeur, tandis qu'il existe un facteur compris entre 10 et 50 au niveau du ratio existant entre les valeurs respectives de conductivité thermique (longitudinale et transverse) des nanocomposites 1D et celles des systèmes époxy seuls. En revanche, les conductivités thermiques longitudinales des composites "tapis de NTCs alignés / époxy" s'avèrent, au même titre que les tapis de NTCs secs, inférieures d'au moins un ordre de grandeur à celles établies sur des NTCs individuels constituant les tapis de NTCs alignés (quelques centaines de mm^2/sec et de W/m.K). Cela démontre que la matrice organique (ayant remplacé le vide en remplissant tous les espaces inter-tubes) joue un rôle défavorable sur la conduction des phonons, mais pas davantage que la porosité intertube. Les principaux facteurs limitants sont en réalité les mêmes que ceux existant au niveau des tapis de NTCs alignés secs et/ou des composites à NTCs aléatoirement répartis [Yamamoto, 2011], à savoir :

- les résistances d'interface NTC-matrice polymère (les modes des phonons se propageant le long du feuillet externe de chaque NTC sont en effet susceptibles d'être amortis et/ou diffusés par la matrice) ;
- les résistances intrinsèques séparées des NTCs et du système organique qui s'additionnent ;
- les contacts locaux inter-tubes (favorisant la diffusion) liés à leur ondulation ;
- la diffusion inter-feuillets des phonons ;
- les défauts de structure et les impuretés présents au sein des NTCs ;
- la température ;
- les résistances de contact avec la sonde ou l'électrode dans le cas d'une mesure avec contact des propriétés de conduction thermique des NTCs ;
- un certain nombre de NTCs dont les extrémités n'émergent pas suffisamment de la résine réticulée ou qui sont en partie recouverts par celle-ci ("beurrage") à l'issue du polissage, et qui ne peuvent de fait participer à la conduction thermique d'une face à l'autre du matériau.

Quelques rares auteurs rapportent également avoir effectué différentes mesures thermiques sur des composites contenant différentes fractions volumiques en NTCs. Haggemueller et al. mettent ainsi en évidence une augmentation de la conductivité thermique (de 0,5 à 3-4 W/m.K) lorsque l'on passe graduellement de 0 à 0,20 % en masse de NTCs mono-feuillets alignés et imprégnés au sein d'une matrice de polyéthylène haute densité [Haggemueller, 2007]. Yamamoto et al. et Marconnet et al. observent également une augmentation progressive de la conductivité thermique avec le taux de nano-objets (de 0 à 16,7 % en volume), aussi bien pour les composantes longitudinales (maximum atteint à 4,9 W/m.K) que transverses (maximum de l'ordre de 2,4 W/m.K), avec un rapport d'anisotropie assez faible compris entre deux et cinq [Yamamoto, 2011], [Marconnet, 2011].

L'influence de la température n'a pas été fréquemment étudiée sur la composante longitudinale de la conductivité thermique, néanmoins quelques travaux confirment les tendances (parfois contradictoires) déjà établies au niveau des tapis de NTCs alignés. Choi et al. observent une augmentation linéaire de l'ordre de 50 % de la conductivité thermique de 100 à 300 K sur un composite "NTCs alignés/époxy" [Choi, 2003], tandis que Kaul et al. établissent une quasi-invariance de la diffusivité thermique avec la température (entre 240 et 300 K, composite "NTCs alignés/époxy") [Kaul, 2012] au même titre que Borca-Tasciuc et al. qui obtiennent même une très légère diminution de la diffusivité thermique (longitudinale et transverse) entre 180 et 300 K (composite NTCs alignés/PDMS) [Borca-Tasciuc, 2007]. A notre connaissance, seuls Gong et al. ont étudié l'effet de la chaleur à des températures supérieures à l'ambiante sur un matériau "NTCs alignés/carbone pyrolytique" (teneur volumique en NTCs de 12 %) : les valeurs de conductivité thermique (mesurées sous vide) augmentent très fortement entre 1 000 et 3 000 °C de façon quasi-linéaire (multipliées par un facteur six : de 12 à 72 W/m.K) [Gong, 2004].

1.5.6. Conclusion sur les propriétés thermiques

En résumé concernant les propriétés de conduction thermique, il a surtout été mis en évidence que plus la teneur en NTCs alignés est importante sur un volume donné, c'est-à-dire que plus la densité en NTCs par unité de surface est élevée, meilleures sont les propriétés thermiques du nanocomposite « NTCs alignés/matrice organique », qu'elles soient intrinsèques au matériau (diffusivité thermique) ou fonction de caractéristiques propres à celui-ci, comme par exemple la masse volumique pour la conductivité thermique. Pour le reste, l'influence des caractéristiques des NTCs, de l'état de surface ou de l'état de leur structure cristalline sur les propriétés thermiques résultantes n'a pas été explorée jusqu'à maintenant à travers une étude paramétrique exhaustive, que ce soit au niveau de tapis de VACNT secs ou bien pour des nanocomposites 1D. Les valeurs absolues des composantes longitudinales de conductivité thermique mesurées à travers l'épaisseur des composites « tapis de VACNT/matrice époxy » sont logiquement comprises entre celles des matrices seules (très isolantes) et celles des NTCs individuels constituant les tapis de NTCs alignés (plusieurs dizaines à centaines d'unités) en restant limitées à quelques unités, soit le même ordre de grandeur que la fourchette basse de celle des tapis de NTCs alignés (allant de quelques unités à centaines d'unités en W/m.K).

Au vu de la littérature et étant donné la forte anisotropie des composites renforcés par des tapis de NTCs alignés, ce travail de thèse va surtout tenter de s'inscrire en continuité avec les principales tendances établies :

- en confirmant et en quantifiant d'une part le rôle joué par des paramètres-clés (tels que la longueur des NTCs, le diamètre externe moyen des NTCs, la densité surfacique en nombre de NTCs (par unité de surface), la teneur volumique en NTCs, la structure cristalline...) sur les principales propriétés mécaniques et/ou thermiques des tapis de VACNT secs et densifiés par le biais d'une étude paramétrique complète. Des techniques de caractérisation et de mesure complémentaires effectuées suivant différentes orientations des tapis et nanocomposites 1D anisotropes (longitudinalement et transversalement à l'axe principal des NTCs...) seront notamment employées ;
- d'autre part en combinant au mieux les différents paramètres précédemment cités de façon à exacerber du mieux possible les valeurs relatives au renforcement mécanique et à la conduction thermique.

Nous reviendrons enfin au chapitre 5 sur la littérature beaucoup moins fournie ayant également été réalisée sur d'autres paramètres thermiques importants tels que la capacité calorifique massique (ou chaleur spécifique). Dans la majeure partie des publications qui rapportent des valeurs de conductivité thermique de tapis de VACNT (secs ou imprégnés) obtenues via un calcul (très souvent à partir d'une loi des mélanges faisant appel à la teneur en NTCs du matériau anisotrope à caractériser) à partir de la diffusivité thermique, il faut notamment remarquer que la capacité calorifique massique des NTCs et des tapis est admise comme étant égale à celle du graphite à l'ambiante ($C_p \approx 0,71 \text{ J/g.K}$ à 20-25 °C). Même si très peu d'auteurs pensent en effet à le vérifier expérimentalement, nous verrons que les valeurs de chaleurs spécifiques mesurées s'avèrent en très bon accord avec cette valeur.

1.6. Bilan de l'étude bibliographique

Cette étude a ainsi permis de montrer l'existence de différents types de facteurs susceptibles d'avoir une influence sur les propriétés mécaniques et thermiques des tapis de NTCs alignés secs et infiltrés par une matrice donnée. On peut les classer en trois caractéristiques principales :

- i) celles qui sont intrinsèques aux NTCs : leur longueur, leur diamètre externe moyen, leur structure plus ou moins cristalline ;
- ii) celles qui s'avèrent liées à l'arrangement des NTCs les uns vis-à-vis des autres : la densité surfacique en nombre de NTCs, la teneur volumique en NTCs, le degré d'alignement, le nombre de contacts intertubes, la teneur volumique en NTCs, la direction de sollicitation par rapport à l'axe principal des NTCs ;
- iii) celles relatives à l'ajout de la matrice au sein de l'espace intertube: l'interface NTC/matrice, le caractère plus ou moins homogène de la répartition des NTCs au sein de la matrice, l'état de surface, l'épaisseur du matériau composite formé ;

Cependant, l'ensemble des travaux répertoriés démontrent l'effet de facteurs variant de façon concomitante sur les propriétés mécaniques et thermiques de tapis et nanocomposites 1D. Il est donc par conséquent difficile de quantifier de manière séparée l'influence propre et absolue de facteurs qui s'avèrent eux-même couplés les uns aux autres.

Au vu de la littérature, il apparaît que l'orientation préférentiellement longitudinale choisie pour les tapis secs de VACNT et les nanocomposite 1D « tapis de NTC verticalement alignés / matrice époxy » est un facteur essentiel permettant d'améliorer de façon significative les propriétés mécaniques ainsi que celles relatives à la conduction thermique par rapport à celles d'un composite constitué de NTC aléatoirement répartis ou bien encore de la matrice époxy seule dépourvue de nanocharges.

Cela est d'autant plus vérifiée qu'une configuration de tapis de NTC verticalement alignés dans une seule et même direction permet une augmentation plus aisée des valeurs de teneurs volumiques en NTC comparativement à celles atteignables au sein de composites à NTCs individualisés et aléatoirement répartis, lesquels nécessitent une étape de dispersion délicate limitant le taux de chargement de la suspension. Or le second paramètre exacerbant les propriétés à la fois mécaniques et thermiques (principalement leurs composantes longitudinales) est relatif à la teneur volumique en NTC alignés constituant le tapis ou les nanocomposites 1D. Pour rendre ce paramètre maximal, l'étude bibliographique a démontré qu'un nombre d'éléments conducteurs (NTC) élevé est nécessaire, notamment les travaux au niveau desquels les tapis sont mécaniquement densifiés en faisant se rapprocher les NTCs voisins les uns des autres sans que le diamètre externe des NTCs ne soit modifié ([Garcia, 2009], [Cebeci, 2009], [Handlin, 2013a et b], [Cebeci, 2014], [Lin, 2012], [Akoshima, 2009], [Marconnet, 2011]). Par conséquent une densité surfacique en nombre de NTCs la plus élevée possible implique d'imposer aux tapis synthétisés à la fois un espace intertube et un diamètre externe moyen (des NTCs les constituant) les plus faibles possibles. Au niveau des propriétés mécaniques à proprement parler, l'effet d'une caractéristique (longueur des NTC, diamètre externe, teneur volumique en NTC...) est souvent étudié dans la littérature au niveau des tapis de VACNT secs et beaucoup plus rarement au niveau des nanocomposites 1D. En revanche, il n'existe pas à notre connaissance une seule étude paramétrique complète ayant permis d'évaluer l'effet indépendant de plusieurs caractéristiques modulables d'un tapis obtenu via une seule méthode de synthèse sur les propriétés mécaniques telles que le module, la dureté, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture... Ce travail de thèse va ainsi s'efforcer de trouver les conditions de synthèse adéquates permettant d'élaborer des tapis de NTC alignés

d'épaisseur, de diamètre externe moyen en NTC, d'espace intertube moyen, de teneur volumique en NTC et de facteur d'aspect respectivement différents de manière à statuer quant à leur effet éventuel sur les propriétés mécaniques des composites constitués de tapis de NTC alignés et à matrice époxy.

Concernant à présent les propriétés thermiques, l'effet de la longueur des NTC, du diamètre externe des NTC (ou du nombre de feuillets les constituant), de la teneur volumique en NTC, de la température ainsi que de la structure cristalline plus ou moins défectueuse des NTCs ont également été clairement démontrées au niveau des tapis secs de NTC alignés dans la littérature. Pour les composites constitués de tapis de VACNT, seule la teneur volumique en NTC semble avoir à l'heure actuelle un effet clair quant à une amélioration des propriétés thermiques à une température donnée. Néanmoins, l'effet du recuit sur les propriétés de conduction thermique de tapis de NTC alignés reste encore très peu étudié à l'heure actuelle. Seuls deux groupes de recherche américains (D.B. Geohegan et V. Prakash) ont ainsi démontré que l'application d'un traitement thermique à haute température ($> 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$) permettait d'améliorer de façon très sensible les valeurs de conductivité thermique tant au niveau des tapis secs que des NTC individuels (dans la direction longitudinale). En revanche, cet effet n'a pas du tout été étudié au niveau de composites constitués de tapis de NTC alignés ayant subi un recuit (préalablement à leur infiltration).

Par conséquent l'un des objectifs de ce travail de thèse consiste à déterminer l'effet probable de la structure des NTCs sur les propriétés thermiques de tapis de NTC alignés au regard des caractéristiques principales de ceux-ci. Afin de pouvoir établir des comparaisons avec la littérature, la teneur volumique en NTCs alignés des tapis synthétisés devront notamment être du même ordre de grandeur que celles atteintes par des tapis densifiés à l'issue de traitements de compaction. Ce travail de thèse va donc suivre les mêmes objectifs pour les propriétés thermiques de tapis de NTCs alignés (secs ou enrobés) que ceux énoncés précédemment pour les propriétés mécaniques. En particulier, il s'agira de déterminer les conditions de synthèse permettant d'élaborer des tapis de NTC alignés aux caractéristiques modulables (longueur, diamètre externe moyen en NTC, espace intertube moyen, teneur volumique en NTC, facteur d'aspect et structure cristalline) respectivement distinctes de façon à évaluer l'effet éventuel de ces différentes caractéristiques sur l'amélioration des propriétés thermiques étudiées, et à quantifier leur contribution respective.

Références bibliographiques n°1:

- [Abadi, 2012] : Parisa Pour Shahid Saeed Abadi, Shelby B. Hutchens, Julia R. Greer, Baratunde A. Cola and Samuel Graham, « Effects of morphology on the micro-compression response of carbon nanotube forests », *Nanoscale*, 4 , 3373-3380, 2012
- [Abadi, 2013]: Parisa P.S.S. Abadi, Shelby B. Hutchens, Julia R. Greer, Baratunde A. Cola and Samuel Graham, « Buckling-driven delamination of carbon nanotube forests », *Applied Physics Letters*, 102, 223103, 2013
- [Abot, 2011]: Abot Jandro L., Raghavan Vasudevan, Li Ge, Thomas Evan L., « Effect of Interface, Height and Density of Long Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Their Thermal Conductivity: An Experimental Study », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 1, 115-124 (10), 2011
- [Ajayan, 1994]: P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, « Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite », *Science*, Vol. 265, 1994
- [Ajayan, 2006] : Pulickel M. Ajayan, Jonghwan Suhr, Nikhil Koratkar, « Utilizing interfaces in carbon nanotube reinforced polymer composites for structural damping », *Journal of Material Science*, 41, 7824–7829, 2006
- [Akoshima, 2009] : Megumi Akoshima, Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tetsuya Baba and Motoo Yumura, « Thermal Diffusivity of Single-Walled Carbon Nanotube Forest Measured by LASER Flash Method », *Japanese Journal of Applied Physics*, 48, 2009
- [Allaoui, 2005] : A. Allaoui, Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone, Thèse Ecole Centrale Paris
- [Andrews, 1999]: R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E.C. Dickey, J. Chen, “Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization *Chemical Physics Letter*”, 303, 467–474, 1999
- [Andrews, 2004]: R. Andrews et M.C. Weisenberger, “Carbon nanotube polymer composites”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 31–37, 2004
- [Badaire, 2004]: Stéphane Badaire, Vincent Pichot, Cécile Zakri, Philippe Poulin, Pascale, France Juraj Vavro, Csaba Guthy, Michelle Chen and John E. Fischer, “Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes”, *Journal of Applied Physics*, 96, 12, 7509-7513, 2004
- [Bagchi, 2006]: Aniruddha Bagchi, Seiichi Nomura, « On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites », *Composites Science and Technology*, 66, 11–12, 1703–1712, 2006
- [Barber, 2004]: Asa H. Barber, Sidney R. Cohen, Shmuel Kenig, H. Daniel Wagner, « Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix », *Composites Science and Technology - Developments in carbon nanotube and nanofibre reinforced polymers*, 64, 15, 2283–2289, 2004
- [Barrau, 2004] : Barrau S., “Elaboration et étude du comportement électrique et mécanique de composites nanotubes de carbone-polyépoxy”, Thèse Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004
- [Behabtu, 2013]: Natnael Behabtu, Colin C. Young, Dmitri E. Tsentalovich, Olga Kleinerman, Xuan Wang, Anson W. K. Ma, E. Amram Bengio, Ron F. ter Waarbeek, Jorrit J. de Jong3 Ron E. Hoogerwerf, Steven B. Fairchild, John B. Ferguson, Benji Maruyama, Junichiro Kono, Yeshayahu Talmon, Yachin Cohen, Marcin J. Otto, Matteo Pasquali, “Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity”, *Science*, 339, 2013
- [Berber, 2000]: Savas Berber, Young-Kyun Kwon and David Tománe, “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters*, Vol. 84, n°20, 2000
- [Biercuk, 2002]: M. J. Biercuk, Mark C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, Alan T. Johnson, “Carbon nanotube composites for thermal management”, *Applied Physics Letters*, 80, 15, 2767-2769, 2002

- [Bifano, 2012]: Michael F. P. Bifano, Jungkyu Park, Pankaj B. Kaul, Ajit K. Roy, and Vikas Prakash, "Effects of heat treatment and contact resistance on the thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes using a Wollaston wire thermal probe", *Journal of Applied Physics*, 111, 2012
- [Bonnet, 2007]: P. Bonnet, D. Sireude, B. Garnier and O. Chauvet, "Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites", *Applied Physics Letters*, 91, 201910, 2007
- [Borca-Tasciuc, 2005]: Borca-Tasciuc T., Vafaei S., Borca-Tasciuc D.-A., Wei B. Q., Vajtai R., Ajayan P. M., "Anisotropic thermal diffusivity of aligned multiwall carbon nanotube arrays", *Journal of Applied Physics*; 98: 054309, 2005
- [Borca-Tasciuc, 2007]: Borca-Tasciuc, T.; Mazumder, M.; Son, Y.; Pal, S. K.; Schadler, L. S.; Ajayan, P. M., « Anisotropic Thermal Diffusivity Characterization of Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composites », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 4-5, 1581-1588(8), 2007
- [Bouillonnet, 2015] : J. Bouillonnet, E. Charon, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, P. Olivier, G. Bernhart, "Study of the thermal properties of tailorable vertically aligned carbon nanotubes arrays and their epoxy nano composites depending on manufacturing parameters", *Carbon*, under submission
- [Bozlar, 2010]: Michael Bozlar, Delong He, Jinbo Bai, Yann Chalopin, Natalio Mingo and Sebastian Volz, « Carbon Nanotube Microarchitectures for Enhanced Thermal Conduction at Ultralow Mass Fraction in Polymer Composites », *Advanced Materials*, 22, 14, 1654–1658, 2010
- [Bozovic, 2003]: D. Bozovic, M. Bockrath, J. H. Hafner, C. M. Lieber, H. Park, and M. Tinkham, "Plastic deformations in mechanically strained single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 67, pp. 033407–1–4, 2003.
- [Bradford, 2011]: Philip D. Bradford, Xin Wang, Haibo Zhao, Y.T. Zhu, « Tuning the compressive mechanical properties of carbon nanotube foam », *Carbon*, Volume 49, Issue 8, Pages 2834–2841, 2011
- [Cao, 2005]: Anyuan Cao, Pamela L. Dickrell, W. Gregory Sawyer, Mehrdad N. Ghasemi-Nejhad, Pulickel M. Ajayan, "Super-Compressible Foamlike Carbon Nanotube Films", *Science*, 310, 1307-1310, 2005
- [Castellino, 2010] : Castellino M., Tortello M., Bianco S., Musso S., Giorcelli M., Pavese, M., Gonnelli R. S., Tagliaferro, A., « Thermal and Electronic Properties of Macroscopic Multi-Walled Carbon Nanotubes Blocks », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 6, 3828-3833(6), 2010
- [Castro, 2009] : Thèse Célia Castro, « Mécanisme de croissance de nanotubes de carbones alignés: relation catalyseur-nanotube », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2009
- [Castro, 2010]: Castro C., Pinault M., Coste-Leconte S., D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, "Dynamics of catalyst particles formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition", *Carbon* 48, 13, 3807-3816, 2010
- [Castro, 2013] : Célia Castro, Mathieu Pinault, Dominique Porterat, Cécile Reynaud, Martine Mayne-L'Hermite, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, Volume 61, Pages 585–594, 2013
- [Carey, 2010] : Brent J. Carey, Prabir K. Patra, Lijie Ci, Glauro G. Silva, and Pulickel M. Ajayan, « Observation of Dynamic Strain Hardening in Polymer Nanocomposites », *ACS Nano*, 5 (4), pp. 2715–2722, 2011
- [Cebeci, 2009]: Hülya Cebeci, Roberto Guzman de Villoria, A. John Hart and Brian L. Wardle, "Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology", *Composites Science and Technology* 69, 2649-2656, 2009
- [Cebeci, 2014]: Cebeci, Hülya; Stein, Itai Y.; Wardle, Brian L., « Effect of nanofiber proximity on the mechanical behavior of high volume fraction aligned carbon nanotube arrays », *Applied Physics Letters*, 104, 2, 023117, 2014
- [Che, 2000]: Che J., Cagin T., Goddard W.A., «Thermal conductivity of carbon nanotubes», 2000, 11, 65

- [Chen, 2013]: G. Chen, D.N. Futaba, H. Kimura, S. Sakurai, M.Yumura and K. Hata, "Absence of an Ideal Single-Walled Carbon Nanotube Forest Structure for Thermal and Electrical Conductivities", *ACS Nano*, 7, 11, 10218–10224, 2013
- [Choi, 2003]: E.S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, Garmestani H., Li D., Dahmen K., Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing - *Journal of Applied Physics* (2003), vol. 94, n° 9, pp. 6034-6039
- [Choi, 2006]: Tae-Youl Choi, Dimos Poulikakos, Joy Tharian and Urs Sennhauser, "Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three- ω Method", 2006, *Nanoletters*, 2006, Vol. 6, No. 8, 1589-1593
- [Chopra, 1996]: N.G. Chopra, PhD dissertation, Department of Physics, University of California, Berkeley, 1996, pp. 54
- [Ci, 2008] : L. Ci, J. Suhr, V. Pushparaj , X. Zhang and P. M. Ajayan, « Continuous Carbon Nanotube Reinforced Composites », *Nano Letters*, 8 (9), pp 2762–2766, 2008
- [Cola, 2007] : Baratunde A. Cola, Jun Xu, Changrui Cheng, Xianfan Xu, and Timothy S. Fisher, Hanping Hu, « Photoacoustic characterization of carbon nanotube array thermal interfaces », *Journal of Applied Physics*, 101, 054313_1-9, 2007
- [Coleman, 2006]: Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yurii K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites", *Carbon* 44, 1624–1652, 2006
- [Dassios, 2012]: Dassios Konstantinos G., Musso Simone, Galiotis Costas, « Compressive behavior of MWCNT/epoxy composite mats », *Composite Science and Technology*, 72, 9, 1027-1033, 2012
- [Debski, 2014] : Thèse de doctorat de Nicolas Debski, « Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés : élaboration et propriétés », Université Paris-Sud (école doctorale n°470), 2014
- [Deck, 2007]: Christian P. Deck, Jason Flowers, Gregg S. McKee, and Kenneth Vecchio, "Mechanical behavior of ultralong multiwalled carbon nanotube mats", *Journal of Applied Physics*, 101, 023512, 2007
- [De Volder, 2011]: De Volder Michael F. L., Park Sei Jin; Tawfick Sameh H., Vidaud D.O., Hart A.J., «Fabrication and electrical integration of robust carbon nanotube micropillars by self-directed elastocapillary densification », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21, 4, 2011
- [Demczyk, 2002]: B.G. Demczyk , Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie, "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering A334*, 173–178, 2002
- [Du, 2006]: Fangming Du, Csaba Guthy, Takashi Kashiwagi, John E. Fischer, Karen I. Winey, "An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 10, 1513-1519, 2006
- [El Sawi, 2010]: Thèse de doctorat d'Ihab El Sawi, "Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux", Université Toulouse III - Paul Sabatier (Génie Mécanique et Mécanique des Matériau)
- [Fidelus, 2005]: J.D. Fidelus, E. Wiesel, F.H. Gojny, K. Schulte, H.D. Wagner, « Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 11, 1555–1561, 2005
- [Fischer, 2003]: J. E. Fischer, W. Zhou, J. Vavro, M. C. Llaguno, C. Guthy et al., "Magnetically and anisotropic transport properties", *Journal Applied Physics*, 93, 4, 2157, 2003
- [Fraternali, 2013]: Fraternali, F.; Raney, J. R.; Daraio, C., « Modeling microscale instabilities in compressed carbon nanotube bundles using multistable spring models », *Composite Structure*, 96, 745-750, 2013
- [Fujii, 2005]: Motoo Fujii, Xing Zhang, Huaqing Xie, Hiroki Ago, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Hidekazu Abe, and Tetsuo Shimizu, *Physical Review Letters*, 95, 2005

- [Gaillard, 2011] : Mireille Gaillard, Hermene Mbtsi, Agnès Petit, Eliane Amin-Chalhoub, Chantal Boulmer-Leborgne, Nadjib Semmar, Eric Millon, Jacky Mathias and Sébastien Kouassi, « Electrical and thermal characterization of carbon nanotube films », *Journal of Vacuum Science Technology B*, 29, 4, 2011
- [Gao, 2012] : Yuan Gao, Takashi Kodama, Yoonjin Won, Senyo Dogbe, Lawrence Pan, Kenneth E. Goodson, « Impact of nanotube density and alignment on the elastic modulus near the top and base surfaces of aligned multi-walled carbon nanotube films », *Carbon*, 50, 10, 3789–3798, 2012
- [Gao, 2013] : Y. Gao, A.M. Marconnet, R. Xiang, S. Maruyama, K.E. Goodson, « Heat Capacity, Thermal Conductivity, and Interface Resistance Extraction for Single-Walled Carbon Nanotube Films Using Frequency-Domain Thermoreflectance », *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology* », 3, 9, 1524-1532, 2013
- [Garcia, 2006]: Thèse d'Enrique J. Garcia, « Characterization of composites with aligned carbon nanotube CNTs as reinforcement », University of Saragossa, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2006
- [Garcia, 2007a]: E. J. Garcia, A.J. Hart, B.L. Wardle 1 and A.H. Slocum, « Fabrication of composite microstructures by capillarity-driven wetting of aligned carbon nanotubes with polymers », *Nanotechnology* 18, 2007
- [Garcia, 2007b]: E.J. Garcia, A. John Hart, Brian L. Wardle, and Alexander H. Slocum, "Fabrication and nanocompression testing of aligned carbon-nanotube-polymer nanocomposites", *Advanced Materials*, 19, 2151-2156, 2007
- [Garcia, 2009]: Enrique J. Garcia, Diego S. Saito, Ludovico Megalini, A. John Hart, Roberto Guzman de Villoria and Brian L. Wardle, "Fabrication and multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube thermoset composites", *Journal of Nano Systems & Technology JNST*, vol. 1, n°1, 2009
- [Gojny, 2004]: H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content", *Composites Science and Technology* 64, 2363–2371, 2004
- [Gojny, 2005] : Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Karl Schulte, « Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study », *Composites Science and Technology* 65, 15–16, 2300–2313, 2005
- [Gojny, 2006] : Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Ian A. Kinloch, Wolfgang Bauhofer, Alan H. Windle, Karl Schulte, « Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites », *Polymer*, 47, 6, 2036–2045, 2006
- [Gong, 2004]: Qian-ming Gong, Zhi Li, Xiao-dong Bai, Dan Li, Yun Zhao, Ji Liang, "Thermal properties of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites", *Materials Science and Engineering A* 384, 209-214, 2004
- [Gonnet, 2004]: Thèse de Philippe Gonnet, "Thermal Conductivity and Coefficients of Thermal Expansion of SWCNTs/Epoxy Nanocomposites", Florida State University, 2004
- [Goze, 1999]: C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez et A. Rubio, "Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, 2500-2501, 1999
- [Gu, 2011a]: Thèse de Master de Wentian Gu, "Increasing the packing density of vertically aligned carbon nanotube array for the application of thermal interface materials", Georgia Institute of Technology, 2011
- [Gu, 2011b]: Zhanjun Gu, Yingchao Yang, Kaiyuan Li, Xinyong Tao, Gyula Eres, Jane Y. Howe, Litong Zhang, Xiaodong Li, Zhengwei Pan, "Aligned carbon nanotube-reinforced silicon carbide composites produced by chemical vapor infiltration", *Carbon* 49, 2475-2482, 2011
- [Guthy, 2007]: Guthy C., Du F., Brand S., Winey K.I., Fischer, J.E., "Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotube/PMMA Nanocomposites", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 129, 1096-1099, 2007

- [Haggenmueller, 2007]: Reto Haggenmueller, Csaba Guthy, Jennifer R. Lukes, John E. Fischer and Karen I. Winey, « Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity ». *Macromolecules*, 40, 2417-2421, 2007
- [Han, 2011]: Han Zhidong, Fina Alberto, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites: a Review", *Progress in Polymer Science*, 36, 914-944, 2011
- [Handlin, 2013a] : Daniel Handlin, Itai Y. Stein, Roberto Guzman de Villoria, Hülya Cebeci, Ethan M. Parsons, Simona Socrate, Stephen Scotti, and Brian L. Wardle, « Three-dimensional elastic constitutive relations of aligned carbon nanotube architectures », *Journal of Applied Physics*, 114, 224310, 2013
- [Handlin, 2013b]: Daniel A. Handlin, « Three-dimensional constitutive relations of aligned carbon nanotube polymer composites », Master of Science, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2013
- [Hata, 2004]: K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura et S. Iijima. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, vol. 306, p. 1362–4, 2004
- [Hart, 2006a]: Thèse de Anastasios John Hart, "Chemical, mechanical and thermal control of substrate-bound carbon nanotube growth", University of Michigan, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2006
- [Hart, 2006b]: Hart, A.J.; Slocum A.H., « Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst », *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16, 8250-8257, 2006
- [Hone, 1999]: J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, « Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes », *Physical review B*, 59, 4, 1999
- [Hone, 2000]: J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt and R. E. Smalley, « Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films », *Applied Physics Letters*, 77, 5, 666-668, 2000
- [Hou, 2006a] : J. Hou, X. Wang, C. Liu and H. Cheng, « Development of photothermal-resistance technique and its application to thermal diffusivity measurement of single-wall carbon nanotube bundles », *Applied Physics Letters*, 88, 181910, 2006
- [Hou, 2006b] : Jinbo Hou, Xinwei Wang, Pallavi Vellelacheruvu, Jiaqi Guo, Chang Liu and Hui-Ming Cheng, « Thermal characterization of single-wall carbon nanotube bundles using the self-heating 3ω technique », *Journal of Applied Physics*, 100, 124314, 2006
- [Hu, 2006] : Hu X. Jack, Padilla Antonio A., Xu Jun, Fisher Timothy S., Goodson Kenneth E., « 3-omega measurements of vertically oriented carbon nanotubes on silicon », *Journal of heat transfer – Transactions of the ASME*, 128, 11, 1109-1113, 2006
- [Huang, 2005]: Huang H., Liu C., Wu Y., Fan S., "Aligned carbon nanotube composite films for thermal management". *Advanced Materials*, 17, 1652-1656, 2005
- [Huang, 2011] : Xiaopeng Huang, Jianmei Wang, Gyula Eres, Xinwei Wang, « Thermophysical properties of multi-wall carbon nanotube bundles at elevated temperatures up to 830 K », *Carbon*, Volume 49, Issue 5, 2011, p. 1680–1691
- [Huard, 2014] : Mickael Huard, Florent Roussel, Stéphan Rouzière, Stéphanie Patel, Mathieu Pinault, Martine Mayne-L'Hermite, Pascale Launois, « Vertically Aligned Carbon Nanotube-Based Composite: Elaboration and Monitoring of the Nanotubes Alignment », *Journal of Applied Polymer*, 131, 1, 39730, 2014
- [Hutchens, 2010] : Hutchens, Shelby B.; Hall, Lee J.; Greer, Julia R., In situ Mechanical Testing Reveals Periodic Buckle Nucleation and Propagation in Carbon Nanotube Bundles, *Advanced Functionnal Materials*, 20, 14, 2338-2346, 2010
- [Hutchens, 2011]: Hutchens, Shelby B.; Needleman, Alan; Greer, Julia R., « Analysis of uniaxial compression of vertically aligned carbon nanotubes », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59, 10, 2227-2237, 2011

- [Inoue, 2011]: Yoku Inoue, Yusuke Suzuki, Yoshitaka Minami, Junichi Muramatsu, Yoshinobu Shimamura, Katsunori Suzuki, Adrian Ghemes, Morihiro Okada, Shingo Sakakibara, Hidenori Mimura, Kimiyoshi Naito, « Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs », *Carbon*, 49, 7, 2437–2443, 2011
- [Ivanov, 2006]: Ilia Ivanov, Alexander Puzetky, Gyula Eres, Hsin Wang, Zhengwei Pan, Hongtao Cui, Rongying Jin, Jane Howe and David B. Geohegan, “Fast and highly anisotropic thermal transport through vertically aligned carbon nanotube arrays”, *Applied Physics Letters*, 89, 223110, 2006
- [Jakubinek, 2010]: Michael B. Jakubinek, Mary Anne White, Ge Li, Chaminda Jayasinghe, Wondong Cho, Mark J. Schulz, Vesselin Shanov, « Thermal and electrical conductivity of tall, vertically aligned carbon nanotube arrays », *Carbon*, 48, 13, 3947–3952, 2010
- [Jin, 2007] : Jin R., Zhou Z.X., Mandrus D., Ivanov I.N., Eres G., Howe J.Y., Puzetky A.A., Geohegan D.B. The effect of annealing on the electrical and thermal transport properties of macroscopic bundles of long multi-wall carbon nanotubes. *Physica B* 2007; 388: 326–330
- [Kamalakaran, 2000]: R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, Y. Kim, T. Hayashi et M. Endo, “Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis”, *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 3385, 2000.
- [Kaul, 2012]: Kaul P.B., Bifano M.F.P. and Prakash V., “Multifunctional carbon nanotube–epoxy composites for thermal energy management”, *Journal of Composite Materials*, 47(1): 77-95, 2012
- [Kim, 2001]: Kim, P., Shi L., Majumdar A., McEuen, P.L., “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes”, *Physical Review Letters* 87, 2001
- [Kothari, 2012a]: Abhishek K. Kothari, Shihao Hu, Zhenhai Xia, Erkan Konca, Brian W. Sheldon, « Enhanced fracture toughness in carbon-nanotube-reinforced amorphous silicon nitride nanocomposite coatings », *Acta Materialia*, 60, 8, 3333–3339, 2012
- [Kothari, 2012b]: Abhishek K. Kothari, Brian W. Sheldon, Gyula Eres, « Thickness limitations in carbon nanotube reinforced silicon nitride coatings synthesized by vapor infiltration », *Acta Materialia*, 60, 7104–7111, 2012
- [Koziol, 2011]: K.K.K. Koziol, Slawomir Boncel, Milo S.P. Shaffer, Alan H. Windle, “Aligned carbon nanotube-polystyrene composites prepared by in-situ polymerisation of stacked layers”, *Composites Science and Technology* 71, 1606-1611, 2011
- [Krapez, 2012] : Jean-Claude Krapez, « Mesure de l'effusivité thermique - Méthodes par contact », *Technique de l'Ingénieur*, référence r2958, 2012
- [Krishnan, 1998]: Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M.M.J., “Young’s modulus of single-walled nanotubes, *Physical Review B* 58, 20, 14013-18, 1998
- [Kumar, 2010]: Kumar M. and Ando Y., “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 3739-3758, 2010
- [Lattanzi, 2012] : Ludovica Lattanzi, Jordan R. Raney, Luigi De Nardo, Abha Misra, and Chiara Daraio, « Nonlinear viscoelasticity of freestanding and polymer-anchored vertically aligned carbon nanotube foams », *J. Appl. Phys.* 111, 074314, 2012
- [Le Khanh, 2010] : H. Le Khanh, L. Divay, P. Le Barny, E. Leveugle, E. Chastaing, S. Demoustier, A. Ziaei, S. Volz, J. Bai, « Thermal interfaces based on vertically aligned carbon nanotubes : an analysis of the different contributions to the overall thermal resistance », proceeding conférence Therminic 2010 (6-8 October 2010, Barcelona, Spain)
- [Le Khanh, 2012a] : H. Le Khanh, L. Divay, Y. Ni, P. Le Barny, E. Leveugle, E. Chastaing, F. Wyczisk, A. Ziaei, S. Volz, J. Bai, « Enhancement of the thermal properties of a vertically aligned carbon nanotube thermal interface material using a tailored polymer », proceeding conférence Therminic 2012 (25-27 September 2012, Budapest, Hungary)
- [Le Khanh, 2012b] : Brevet de Hung Le Khanh, « Interface thermique à base de matériau à faible résistance thermique et procédé de fabrication », WO 2012/126955 A1, 27-09-2012 (déposant société Thalès)
- [Leveugle, 2013] : Leveugle E., Divay L., Le Khanh H., Daon J., Chastaing E., Le Barny P., Ziaei A., « Free standing thermal interface material based on vertical arrays composites », proceeding conférence Therminic 2013

- [Li, 2014] : Q. Li, Y. Guo, W. Li, S. Qiu, C. Zhu, X. Wei, M. Chen, C. Liu, S. Liao, Y. Gong, A.K. Mishra and L. Liu, « Ultrahigh Thermal Conductivity of Assembled Aligned Multilayer Graphene/Epoxy Composite », *Chemistry of Materials*, 26, 15, 4459-4465, 2014
- [Lin, 2012] : Lin Wei, Shang Jintang, Gu Wentian, C.P. Wong Parametric study of intrinsic thermal transport in vertically aligned multi-walled carbon nanotubes using a LASER flash technique, *Carbon*, 50, 4, 1591-1603, 2012
- [Llaguno, 2001]: M.C. Llaguno, J. Hone, A.T. Johnson, J.E. Fischer, « Thermal Conductivity of Single Wall Carbon Nanotubes: Diameter and Annealing Dependence », *Electronic properties of molecular nanostructures (AIP Conference Proceedings)*, 591, 384-387, 2001
- [Lu, 1997]: Lu JP, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, 11, 1649–1652, 1997
- [Mac Namara, 2012]: Andrew J. McNamara, Yogendra Joshi, Zhuomin M. Zhang, « Characterization of nanostructured thermal interface materials – A review », *International Journal of Thermal Sciences*, 62, 2–11, 2012
- [Maniwa, 20001]: Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H.Tou, H. Kataura, S.Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu, "Thermal expansion of single-walled carbon nanotube „(SWNT) bundles: X-ray diffraction studies", *Physical Review B*, 64, 241402, 2001
- [Marconnet, 2011]: A.M. Marconnet, Namiko Yamamoto, Matthew A. Panzer, Brian L. Wardle and Kenneth E. Goodson, "Thermal conduction in aligned carbon nanotube – Polymer nanocomposites with high packing density", *ACS Nano*, Vol. 5, n°6, 4818-4825, 2011
- [Marconnet, 2012]: A.M. Marconnet, M. Motoyama, M.T. Barako, Y.Gao, S. Pozder, B. Fowler, K. Ramakrishna, G. Mortland, M. Asheghi and K.E. Goodson, « Nanoscale Conformable Coatings for Enhanced Thermal Conduction of Carbon Nanotube Films », 13th IEEE InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), 15-19, 2012
- [Marconnet, 2013]: Marconnet Amy M., Panzer Matthew A., Goodson Kenneth E., « Thermal conduction phenomena in carbon nanotubes and related nanostructured materials », *Reviews of modern physics*, 85, 3, 1295-1326, 2013
- [Maschmann, 2012]: Matthew R. Maschmann, Gregory J. Ehlert, Sei Jin Park, David Mollenhauer, Benji Maruyama, A. John Hart and Jeffery W. Baur, « Visualizing Strain Evolution and Coordinated Buckling within CNT Arrays by In Situ Digital Image Correlation », *Advanced Functional Materials*, 22, 22, 4686–4695, 2012
- [Maschmann, 2014] : Matthew R. Maschmann, Gregory J. Ehlert, Sameh Tawfick, A. John Hart, Jeffery W. Baur, « Continuum analysis of carbon nanotube array buckling enabled by anisotropic elastic measurements and modeling », *Carbon*, 66, 377–386, 2014
- [Mayhew, 2013] : E. Mayhew & V. Prakash, « Thermal conductivity of individual carbon nanofibers », *Carbon*, 62, 493–500, 2013
- [Mayhew, 2014]: Mayhew E., Prakash V., « Thermal conductivity of high performance carbon nanotube yarn-like fibers », *Journal of Applied Physics*, 115, 17, 174306, 2014
- [Mayne, 2001]: M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H. Kroto et D. Walton, "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols", *Chemical Physics Letters*, vol. 338, pp. 101, 2001
- [Mayne, 2002] : M. Mayne, D. Porterat, F. Schuster, « Procédé et dispositif de dépôt par pyrolyse de nanotubes de carbone », Brevet n°FR 02 07785 (2002) - Proceeding of the chemical vapor deposition-XVI and EUROCVD-14, vols. 2003–2008 : p. 549 (2003)
- [Misra, 2009]: Misra Abha, Greer Julia R., Daraio Chiara, « Strain Rate Effects in the Mechanical Response of Polymer-Anchored Carbon Nanotube Foams », *Advances Materials*, 21, 3, 334-338, 2009
- [Monthieux, 2006]: M. Monthieux and V. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ?", *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1621-1623, 2006

- [Musso, 2007a]: S. Musso, M. Giorcelli, M. Pavese, S. Bianco, M. Rovere, A. Tagliaferro, « Improving macroscopic physical and mechanical properties of thick layers of aligned multiwall carbon nanotubes by annealing treatment », *Diamond and Related Materials*, 17, 4–5, 542–547, 2008
- [Musso, 2007b]: Simone Musso, Samuele Porro, Mauro Giorcelli, Angelica Chiodoni, Carlo Ricciardi, Alberto Tagliaferro, « Macroscopic growth of carbon nanotube mats and their mechanical properties », *Letters to the Editor, Carbon* 45, 1105–1136, 2007
- [Nanni, 2012]: Francesca Nanni, Beatriz L. Mayoral, Francesco Madau, Gianpiero Montesperelli, Tony McNally, « Effect of MWCNT alignment on mechanical and self-monitoring properties of extruded PET–MWCNT nanocomposites », *Composites Science and Technology - Recent Advancements in Deformation & Fracture of Composites: Experiment & Analysis*, 72, 10, 1140–1146, 2012
- [Natarajan, 2015]: Bharath Natarajan, Noa Lachman, Thomas Lam, Douglas Jacobs, Christian Long, Minhua Zhao, Brian L. Wardle, Renu Sharma and J. Alexander Liddle, “The Evolution of Carbon Nanotube Network Structure in Unidirectional Nanocomposites Resolved by Quantitative Electron Tomography”, *ACS Nano*, 9, 6, 6050–6058, 2015
- [Ogasawara, 2011]: Toshio Ogasawara, Sook-Young Moon, Yoku Inoue, Yoshinobu Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites Science and Technology*, 71, 16, 1826–1833, 2011
- [Okamoto, 2011]: Atsuto Okamoto, Itaru Gunjishima, Takashi Inoue, Megumi Akoshima, Hidenori Miyagawa, Tomohito Nakano, Tetsuya Baba, Masaki Tanemura, Gendo Oomi, « Thermal and electrical conduction properties of vertically aligned carbon nanotubes produced by water-assisted chemical vapor deposition », *Carbon*, 49, 1, 294–298, 2011
- [Oliver, 1992]: Oliver W.C., Pharr G.M., « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *Journal of Materials Research*, 7, 6, 1564–1583, 1992
- [Oliver, 2004]: Oliver W.C., Pharr G.M., « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology », *Journal of Materials Research*, 19, 1, 3–20, 2004
- [Osman, 2001]: M.A. Osman, D. Srivastava, *Nanotechnology*, “Temperature dependence of the thermal conductivity of SWCNT”, 12, (2001), 21–24
- [Overney, 1993]: Overney G, Zhong W, Tomanek D. Structural rigidity and low frequency vibrational-modes of long carbon tubules. *Z Phys D—At. Mol. Clusters*, 27(1):93–6, 1993
- [Ozden, 2015]: Sehmus Ozden, Chandra Sekhar Tiwary, Amelia H. C. Hart, Alin Cristian Chipara, Rebeca Romero-Aburto, Marco-Tulio F. Rodrigues, Jaime Taha-Tijerina, Robert Vajtai and Pulickel M. Ajayan, « Density Variant Carbon Nanotube Interconnected Solids » *Advanced Materials*, 27, 11, 1842–1850, 2015
- [Panzer, 2008]: Panzer M.A., Zhang G., Mann D., Hu X., Pop E, Dai H, Goodson K.E., « Thermal properties of metal-coated vertically aligned single-wall nanotube arrays », *Journal of Heat Transfer – Transactions of the ASME*, 130, 5, 052401, 2008
- [Park, 2012]: Wonchang Park, Kyungwho Choi, Khalid Lafdi, Choongho Yu, “Influence of Nanomaterials in Polymer Composites on Thermal Conductivity”, *Transactions of the ASME*, 041302-2 / Vol. 134, 2012
- [Patel, 2013]: S. Patel, Y. Magga, L. Belkady, E. Hibert, D. Porterat, P. Boulanger, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, “Development and optimization of a secure injection CVD process to grow aligned carbon nanotubes on large substrates”, *Journal of Physics: Conference Series* 429, 2013
- [Pathak, 2009]: Siddhartha Pathak, Z. Goknur Cambaz, Surya R. Kalidindi, J. Gregory Swadener, Yury Gogotsi, « Viscoelasticity and high buckling stress of dense carbon nanotube brushes », *Carbon*, Volume 47, Issue 8, 1969–1976, July 2009
- [Pathak, 2012]: Siddhartha Pathak, Ee J. Lim, Parisa Pour Shahid Saeed Abadi, Samuel Graham, Baratunde A. Cola, and Julia R. Greer, « Higher Recovery and Better Energy Dissipation at Faster Strain Rates in Carbon Nanotube Bundles: An in-Situ Study », *ACS NANO*, 6, 3, 2189–2197, 2012

- [Pathak, 2013a]: Pathak Siddhartha, Raney Jordan R., Daraio Chiara, « Effect of morphology on the strain recovery of vertically aligned carbon nanotube arrays: An in situ study », *Carbon*, 63, 303-316, 2013
- [Pathak, 2013b] : Siddhartha Pathak, Nisha Mohan, Parisa Pour Shahid Saeed Abadi George W. Woodruff, Samuel Graham and Baratunde A. Cola, « Compressive response of vertically aligned carbon nanotube films gleaned from in situ flat-punch indentations », *Journal of Materials Research*, Vol. 28, No. 7, 2014
- [Pathak, 2013c] : Siddhartha Pathak, Nisha Mohan, Elizabeth Decolvenaere, Alan Needleman, Mostafa Bedewy, A. John Hart and Julia R. Greer, « Local Relative Density Modulates Failure and Strength in Vertically Aligned Carbon Nanotubes », *ACS Nano*, 7, 10, 8593–8604, 2013
- [Pavese, 2010]: Matteo Pavese, Simone Musso and Nicola M. Pugno, “Compression Behaviour of Thick Vertically Aligned Carbon Nanotube Blocks”, *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, Vol. 10, No. 7, 4 240-4 245, 2010
- [Pettes, 2009]: Michael T. Pettes and Li Shi, “Thermal and Structural Characterizations of Individual Single-, Double-, and Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Advanced Functional Materials*, 19, 24, 3918–3925, 2009
- [Pichot, 2004]: V. Pichot, P. Launois, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite and C. Reynaud “Evidence of a strong nanotube alignment and for iron preferential growth axis in multiwalled carbon nanotube carpets”, *Applied Physics Letters*, 85, 3, 2004
- [Pinault, 2004]: M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J.N. Rouzaud, C. Clinard, “Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects”, *Diamond and Related Materials* 13, 1266–1269, 2004
- [Pinault, 2005a]: M. Pinault; M. Mayne-L’Hermite; C. Reynaud; V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, « Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD », *Carbon*, 43, 14, 2968-2976, 2005
- [Pinault, 2005b]: M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L’Hermite, “Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers.,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2394-8, 2005.
- [Pinault, 2005c] : Thèse Mathieu Pinault, « Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d’aérosols : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques », Université Paris XI – UFR Scientifique d’Orsay, 2005
- [Pop, 2006]: Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai, “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature”, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 1, 2006
- [Pushparaj, 2007] : Victor L. Pushparaj, Lijie Ci, Subbalakshmi Sreekala, Ashavani Kumar, Sai Kesapragada, Daniel Gall, Omkaram Nalamasu, Ajayan M. Pulickel and Jonghwan Suhr, « Effects of compressive strains on electrical conductivities of a macroscale carbon nanotube block », *Applied Physics Letters* 91, 153116, 2007
- [Qi, 2003]: H.J. Qi, K.B.K. Teo, K.K.S. Lau, M.C. Boyce; W.I. Milne, J. Robertson, K.K. Gleason, “Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51 (2003) 2213 – 2237
- [Qian, 2010]: Hui Qian, Emile S. Greenhalgh, Milo S. P. Shaffer and Alexander Bismarck, “Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review”, *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20, 4751–4762
- [Raney, 2011]: Jordan R. Raney, Abha Misra, Chiara Daraio, , « Tailoring the microstructure and mechanical properties of arrays of aligned multiwall carbon nanotubes by utilizing different hydrogen concentrations during synthesis », *Carbon*, 49, 11, 3631–3638, 2011
- [Raney, 2012]: Thèse de Jordan R. Raney, « Hierarchical structure of aligned carbon nanotubes as low-density energy-dissipative materials, California Institute of Technology, 2012
- [Raney, 2013a]: J. R. Raney, F. Fraternali and C. Daraio, « Rate-independent dissipation and loading direction effects in compressed carbon nanotube arrays », *Nanotechnology*, 24, 25, 255707, 2013
- [Raney, 2013b] : Jordan R. Raney, Richard Y. Wang, Chiara Daraio, « Control of microstructural heterogeneities in carbon nanotube foams », *Carbon*, 52, 193–200, 2013

- [Salvetat, 1999]: J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, "Mechanical properties of carbon nanotubes ", *Appl. Phys. A* 69, 255–260 (1999)
- [Salvetat, 2006]: J.P.Salvetat, P. Poulin – Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone – NM 3 100 (2007), 1-16
- [Schadler, 1998]: L.S. Schadler, Giannaris S.C., Ajayan P.M., "Load transfer in carbon nanotube epoxy composites", *Applied Physics Letters*, Volume 73, n° 26, 1998
- [Shaikh, 2007a] : Shadab Shaikh, Khalid Lafdi, Edward Silverman, « The effect of a CNT interface on the thermal resistance of contacting surfaces », *Carbon*, 45, 4, 695–703, 2007
- [Shaikh, 2007b]: S. Shaikh, L. Li, K. Lafdi, J. Huie, « Thermal conductivity of an aligned carbon nanotube array », *Carbon*, 45, 13, 2608–2613, 2007
- [Sihn, 2008] : Sihn S., Ganguli S., Roy A.K., Qu L., Dai L., "Enhancement of through-thickness thermal conductivity in adhesively bonded joints using aligned carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, 68, 658–665, 2008
- [Silva, 2011] : Glauro G. Silva, Marco-Tulio F. Rodrigues, Cristiano Fantini, Raquel S. Borges, Marcos A. Pimenta, Brent J. Carey, Lijie Ci and Pulickel M. Ajayan, « Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Produced via Impregnation of Long Carbon Nanotube Forests », *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 1, 53–58, 2011
- [Sinha, 2005]: Saion Sinha, Saimir Barjami, Germano Iannacchione, Alexander Schwab and George Muench, « Off-axis thermal properties of carbon nanotube films », *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 651–657, 2005
- [Stein, 2013a]: Itai Y. Stein, Hanna M. Vincent, Stephen A. Steiner III, Elena Colombini, and Brian L. Wardle, "Processing and mechanical property characterization of aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites" (proceeding), 54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC - Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference 8-11/04/2013, Boston, Massachusetts
- [Stein, 2013b]: Itai Y. Stein, « Synthesis and characterization of next-generation multifunctional material architectures: aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites », Master thesis of Science in Mechanical Engineering, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 2013
- [Stein, 2014]: Itai Y. Stein, Brian L. Wardle, "Morphology and processing of aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites ", *Carbon*, 68, 807–813, 2014
- [Tawfick, 2011]: Sameh Tawfick, Michael De Volder and A. John Hart, "Structurally Programmed Capillary Folding of Carbon Nanotube Assemblies", *Langmuir*, 27, 6389–6394, 2011
- [Tong, 2007]: Tao Tong, Yang Zhao, Lance Delzeit, Ali Kashani, M. Meyyappan and Arun Majumdar, "Dense Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Arrays as Thermal Interface Materials", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. 30, N°. 1, 2007
- [Tong, 2008]: Tao Tong, Yang Zhao, Lance Delzeit, Ali Kashani, M. Meyyappan and Arun Majumdar, "Height Independent Compressive Modulus of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays", *Nano Letters*, 8, No. 2 511-2 515, 2008
- [Treacy, 2000]: M.M.J. Treacy, A. Krishnan and P.N. Yianilos, "Inferring physical parameters from images of vibrating carbon nanotubes", *Microscopy and Microanalysis* 6, 317-323
- [Tsuda, 2013]: Terumasa Tsuda, Toshio Ogasawara, Sook-young Moon, Kengo Nakamoto, Nobuo Takeda, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, « Nanoscopic observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites », *Composites Science and Technology*, 88, 48–56, 2013
- [Vaccarini, 2000]: Laëtitia Vaccarini, "Contribution à l'étude des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone et de certains matériaux composites, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2000.
- [Vilatela, 2012] : Juan J. Vilatela, Rupesh Khare, Alan H. Windle, « The hierarchical structure and properties of multifunctional carbon nanotube fibre composites », *Carbon*, Volume 50, Issue 3, March 2012, Pages 1227–1234

- [Vivekchand, 2004]: S. Vivekchand, L. Cele, F. Deepak, A. Raju et A. Govindaraj, "Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis", *Chemical Physics Letters*, vol. 386, pp. 313, 2004
- [Wang, 2013]: Xin Wang, Qian Jiang, Weizong Xu, Wei Cai, Yoku Inoue, Yuntian Zhu, « Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT/bismaleimide composites », *Carbon*, 53, 145–152, 2013
- [Wardle, 2008]: Brian L. Wardle, Diego S. Saito, Enrique J. García, A. John Hart, Roberto Guzmán de Villoria and Eric A. Verploegen, « Fabrication and characterization of ultrahigh-volume-fraction aligned carbon nanotube-polymer composites », *Advanced Materials*, 20, 2707-2714, 2008
- [Wicks, 2014]: Wicks S.S.; Wang W., Williams M.R., Wardle B.L., « Multi-scale interlaminar fracture mechanisms in woven composite laminates reinforced with aligned carbon nanotubes », *Composites Science and Technology*, 100, 128-135, 2014
- [Won, 2012] : Yoonjin Won, Yuan Gao, Matthew A. Panzer, Senyo Dogbe, Lawrence Pan, Thomas W. Kenny, Kenneth E. Goodson, « Mechanical characterization of aligned multi-walled carbon nanotube films using microfabricated resonators », *Carbon*, 50, 2, 347–355, 2012
- [Wong, 1997]: Eric W. Wong, Paul E. Sheehan and Charles M. Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes", *Science*, Vol. 277, No. 5334 1997, pp. 1971-1975
- [Xie, 2007]: Xie Huaqing, Cai An, Wang Xinwei, « Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays », *Physics Letters A*, 369, 1-2, 120-123, 2007
- [Yamamoto, 2009] : Yamamoto Takahiro; Konabe Satoru, Shiomi Junichiro, Shigeo Maruyama, « Crossover from Ballistic to Diffusive Thermal Transport in Carbon Nanotubes », *Applied Physics Express*, Vol. 2, 9, 2009
- [Yamamoto, 2011]: Thèse de N. Yamamoto, "Multi-scale electrical and thermal properties of aligned multi-walled carbon nanotubes and their composites", Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2011
- [Yang, 2002]: Yang D.J., Zhang Q., Chen G., Yoon S.F., Ahn J., Wang S.G., Zhou Q., Wang Q., Li J.Q., « Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes », *Physical Review B*, 66, 16, 165440, 2002
- [Yasuda, 2009]: S. Yasuda, D.N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura and K. Hata, "Improved and Large Area Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth by Controlling the Gas Flow Direction", *ACS Nano*, 3, 12, 2009
- [Yu, 2000]: Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly and Rodney S. Ruoff, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load", Vol. 287, No. 5453, 2000, pp. 637-640
- [Yu, 2005]: Choongho Yu, Li Shi, Zhen Yao, Deyu Li, and Arunava Majumdar, "Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube, *Nano Letters*, 2005, Vol. 5, No. 9, 1842-1846
- [Yu, 2012] : Y.C. Lu, J. Joseph, Q. Zhang, M.R. Maschmann, L. Dai et J. Baur, « Large-Displacement Indentation Testing of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays *Experimental Mechanics* », 52, 1551–1554, 2012
- [Zbib, 2008] : A. A. Zbib, S. Dj Mesarovic, E. T. Lilleodden, D. McClain, J. Jiao and D. F. Bahr, « The coordinated buckling of carbon nanotube turfs under uniform compression », *Nanotechnology*, 19, 17, 175704, 2008
- [Zhao, 2009]: Bin Zhao, Don N. Futaba, Satoshi Yasuda, Megumi Akoshima, Takeo Yamada and Kenji Hata, "Exploring Advantages of Diverse Carbon Nanotube Forests with Tailored Structures Synthesized by Supergrowth from Engineered Catalysts", *ACS Nano*, 3, 1, 108–114, 2009
- [Zhang, 2002] : X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu et D. Wu, « Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays », *Chemical Physics Letters*, vol. 362, pp. 285, 2002

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les différents procédés de préparation des matériaux sont tout d'abord présentés, à savoir : la technique de synthèse des tapis de NTCs alignés, le traitement thermique post-synthèse de ces tapis ainsi que les deux voies d'imprégnation employées pour préparer des matériaux composites VACNT/époxy. Puis l'ensemble des techniques d'analyse physico-chimique mises en œuvre sont explicitées ; les méthodes de détermination des principales caractéristiques des tapis de NTCs et des nanocomposites 1D sont notamment détaillées. Enfin l'ensemble des essais permettant d'accéder aux propriétés mécaniques et thermiques des composites « tapis de NTCs alignés / époxy » ainsi qu'à celles de leurs constituants individuels seront abordés.

2.1. Synthèse de tapis de NTC verticalement alignés par CVD d'aérosol

Dans la présente étude, le procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur) utilisé pour la synthèse de nanotubes de carbone verticalement alignés consiste à acheminer plusieurs précurseurs (un précurseur catalytique et un précurseur carboné) véhiculés sous forme d'aérosol liquide puis transformés en vapeur au sein d'un réacteur porté à haute température (entre 500 et 1 000 °C). Le principe de ce procédé repose sur la décomposition catalytique d'hydrocarbures liquides en vaporisant puis en pyrolysant ceux-ci au sein d'un four sous atmosphère inerte. Le précurseur catalytique se décompose dans la phase gazeuse et conduit ainsi à la génération massive de nanoparticules catalytiques en phase gazeuse par germination homogène. Ces dernières initient alors la décomposition catalytique de l'hydrocarbure, et du fait de leur nombre important conduisent à la formation de nanotubes verticalement alignés par gêne stérique [Castro, 2010], [Pinault, 2005b]. La croissance des NTCs est initiée par germination hétérogène sur les nanoparticules catalytiques selon un mécanisme de croissance par la base [Pinault, 2004]. Il en résulte la formation d'un dépôt constitué de tapis de NTCs verticalement alignés en contact avec les parois du réacteur et éventuellement avec des substrats d'intérêt préalablement disposés dans le réacteur de synthèse, l'extrémité supérieure des tapis correspondant aux premiers instants de la croissance compte-tenu du mécanisme de croissance par la base.

La mise en œuvre de ce procédé repose sur la génération d'aérosol liquide contenant à la fois la source carbonée et le précurseur catalytique (dans notre cas du toluène et du ferrocène, respectivement), puis sur la vaporisation suivie de la pyrolyse de ces précurseurs. L'ensemble des précurseurs alimentent donc le réacteur de synthèse de façon continue et simultanée, et le procédé est classé parmi les procédés CVD « en une seule étape » dans la mesure où les particules catalytiques sont générées dans la phase gazeuse directement pendant la synthèse, contrairement aux techniques de CVD mettant en œuvre un pré-dépôt de catalyseur (cf. chapitre 1, section 1.2.2.3). L'avantage de cette méthode est que les nanoparticules catalytiques générées en continu permettent de conserver une activité catalytique constante même pour des croissances de durée importante et ainsi de garantir une vitesse de croissance uniforme des NTCs s'initiant à partir d'elles [Pinault, 2005b].

Tableau 2.1 : Caractéristiques principales des précurseurs employés pour la synthèse CVD

| | Ferrocène (ACROS Organics) | Toluène (MERCK) |
|-----------------------------------|--|---|
| Pureté | 98 % annoncée 99,9 % | 99,9 % |
| Numéro CAS | 102-54-5 | 108-88-3 |
| Masse molaire (g/mol) | 186,03 g/mol | 92,14 g/mol |
| Température de fusion (°C) | 172-174 °C | -95 °C |
| Température d'ébullition (°C) | 249 °C | 111 °C |
| Température de décomposition (°C) | 826 °C sous gaz inerte [Turnbull, 1967] | complète à T > 1000 °C [Brouwer, 1988] |

Au sein du laboratoire LEDNA (NIMBE, CEA Saclay), la solution liquide permettant de générer l'aérosol est préparée par dissolution du ferrocène (solide cristallisé pulvérulent orangé) dans du toluène (voir le tableau 2.1

(a)

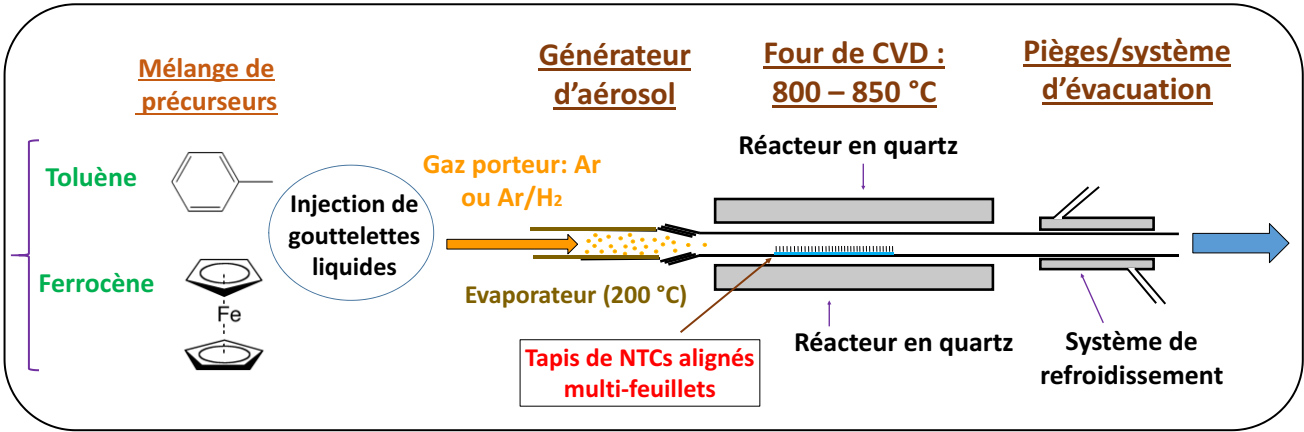
(b)

(d)

(c)

2,0 μm

Evaporator MWCNT carpet



Mélange de précurseurs (catalytique et carboné)

Générateur d'aérosol

Four de CVD (Dépôt Chimique en Phase Vapeur): 800 – 850 °C
Réacteur en quartz

Pièges/système d'évacuation

Toluène

Injection de
Gaz porteur: Ar ou Ar/H₂

a. Le générateur d'aérosol

Dans la présente étude, le générateur d'aérosol utilisé est un injecteur du même type que ceux utilisés dans l'industrie automobile. Cet injecteur permet d'obtenir un aérosol par le biais de l'ouverture d'un clapet de type vanne-aiguille dont la fréquence et la durée d'ouverture peuvent être asservies au moyen d'une interface informatique (logiciel QualiFlow-Jipelec). En amont de l'injecteur se trouve un réservoir contenant le liquide sur lequel une pression constante d'argon de 1,0 bar (relatif à la pression atmosphérique) est exercée à l'aide d'un système de régulation de pression. Lorsque le clapet s'ouvre, le liquide est éjecté sous forme de gouttelettes qui sont transportées par le gaz vecteur avec un débit de 3,0 L_n/min. La taille des gouttelettes est de l'ordre de 80-100 µm. Celles-ci alimentent directement un évaporateur cylindrique de grand volume (600 mm de long et 100 mm de diamètre interne, chauffé à 200 °C (soit une température supérieure à celle de vaporisation du toluène ($T = 111$ °C) et à celle relative à la fusion du ferrocène ($T = 172-174$ °C)), lequel est placé avant le réacteur afin de vaporiser l'aérosol avant qu'il ne se décompose. Le gaz vecteur que nous utilisons est soit de l'argon seul issu du réseau du laboratoire (pureté 4.5), soit ce même argon associé à de l'hydrogène (pureté 5.0) issu d'un générateur spécifique à ce gaz. Pour la plupart des synthèses, des débitmètres massiques constitués de régulateur de débit massique à effet thermique et d'un module de contrôle sont employés. Cela nous permet en particulier de pouvoir raisonner en normo-Litre par minute ((L_n/min) ou normo-mètres cubes par minute), lequel se rapporte à une unité normalisée correspondant au volume d'un litre du gaz considéré à la pression atmosphérique (101 325 Pa) et à une température donnée (273 ou 298 K).

b. Le réacteur et le four CVD

Le four est un four électrique tubulaire horizontal (fabricant Pyrox) d'un mètre de long, s'ouvrant à l'image d'un coffre permettant d'introduire au centre un réacteur en quartz de forme tubulaire de diamètre interne d'environ 52 mm, d'épaisseur 3,0 mm et de longueur d'au moins un mètre. La vitesse de montée en température, la température du four, la durée de maintien à la température souhaitée pour les synthèses et le refroidissement sont asservis et contrôlés sur trois zones distinctes via une console de programmation centralisée (Eurotherm 2416). Le profil de température dans un réacteur placé dans le four a été relevé pour différentes températures de consigne imposées (800 °C, 850 °C et 900 °C) (cf. figure 2.3).

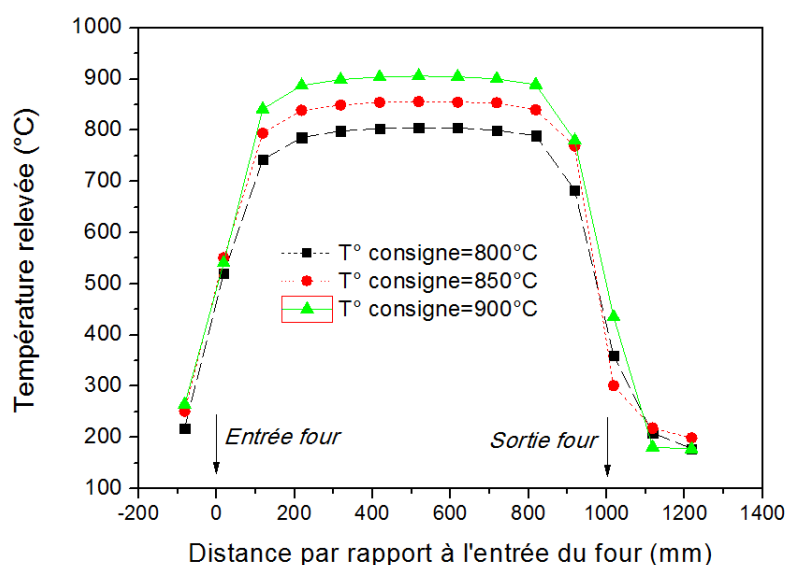


Figure 2.3 : Profil thermique du réacteur avec un débit d'argon de 3,0 L/min [Patel, 2013]

Patel et al. ont réalisé cette étude en présence d'un débit d'argon de 3,0 L_n/min et en relevant la température dans le four à l'aide d'un thermocouple type K (Thermocoax) de 1,50 mètres de longueur [Patel, 2013]. Pour cela, une dérivation en forme de T en sortie du réacteur a été mise en place de façon à permettre d'un côté le passage du gaz dans les conditions de synthèse et de l'autre l'introduction du thermocouple par une bride dont l'orifice est de la taille du diamètre du thermocouple (un joint a été placé afin de garantir l'étanchéité). La zone isotherme (avec une tolérance de ± 20 °C) débute à 200 mm et se termine à 830 mm de l'entrée du four, ce qui donne une zone isotherme homogène d'environ 600 mm de longueur quelle que soit la température imposée sur un mètre. Lors de la croissance, le réacteur suit la même configuration que celle établie par Delmas et al. et Patel et al. sur leurs travaux concernant la croissance de NTCs sur des substrats métalliques ou carbonés [Delmas, 2012] [Patel, 2013], destinée avant toute chose à assurer un écoulement du flux le plus laminaire possible.

c. Les pièges

Le four est ensuite relié à son autre extrémité (sortie du réacteur) à un système de pièges permettant à la fois de refroidir et de piéger les sous-produits majoritaires issus de la synthèse n'ayant pas été impliqués dans la formation de tapis de NTCs alignés. Le dispositif permet de travailler à pression réduite grâce à un système de régulation placé en fin du montage (après les différents pièges) à proximité de la pompe primaire. Ce système est relié aux jauges de pression (placées entre l'évaporateur et le four via un « T ») permettant de réguler des pressions comprises entre quelques dixièmes de millibars et 1000 mbar. Dans le cas de cette étude, il a été utilisé pour effectuer des tests de fuite sous vide ainsi qu'une purge de nettoyage avant chacune des synthèses CVD suivant un protocole propre au laboratoire.

d. Protocole

Concernant à présent le protocole de synthèse de NTC verticalement alignés en tapis utilisée dans cette étude, une solution de toluène contenant 2,5 % en masse de ferrocène est employée dans le cas où la température est de 850 °C et l'atmosphère uniquement constituée d'argon. Lorsque de l'hydrogène est incorporé à l'argon (en vue de diminuer le diamètre externe moyen des NTCs constituant les NTCs du tapis) et ce quel que soit le débit en volume, la température de synthèse est abaissée à 800 °C ([Castro, 2009], [Castro, 2010]) et la concentration massique de ferrocène dilué dans du toluène est soit de 2,5 % soit de 1,25 %. Les substrats utilisés dans cette étude sont tous en quartz, placés dans le four à mi-hauteur à température ambiante et subissent une montée en température de 20 °C/min avant injection des précurseurs dédiés à la croissance des nanotubes. Quelles que soient les conditions de synthèse choisies, la fréquence d'injection est fixée à 17,7 Hz et la durée d'ouverture est de 0,5 msec. Dans ce cas, le débit massique d'injection est mesuré à 1,0 g/min connaissant la masse initiale introduite dans le réservoir contenant la solution de toluène/ferrocène, la masse consommée ainsi que la durée de synthèse. Cela correspond à un débit volumique de l'ordre de 2,00 – 2,10 mL/min. Pour une durée de synthèse inférieure à 60 min, un réservoir en acier inox de 75 mL est employé, pour des durées comprises entre 60 et 240 min, on passe à un réservoir de 300 mL, et au-delà de 240 min un montage constitué de deux réservoirs connectés en série est utilisé (pour une capacité de synthèse équivalente à 480 min, soit 8h00). Le débit optimal de gaz porteur est constant pour l'ensemble des synthèses et s'établit à 3,0 L_n/min quelle que soit la proportion d'hydrogène ajoutée à l'argon.

2.2. Traitements thermiques à haute température

Les traitements thermiques des NTCs à haute température sous atmosphère inerte permettent d'améliorer la qualité structurale en éliminant les défauts de structure, conférant ainsi une meilleure « graphitisation » aux plans de graphène constituant les NTCs [Pinault, 2004]. De plus, ces traitements conduisent également à une élimination du fer présent dans les échantillons de NTCs.

L'objectif est donc de recuire les NTCs afin de modifier leur structure cristalline et d'estimer à posteriori l'impact de la structure sur les propriétés des tapis de NTCs ou des matériaux composites. Pour cela, les échantillons de tapis de NTCs alignés ont été disposés au sein de creusets en graphite lesquels ont été ensuite positionnés dans un four en graphite (marque PYROX-AET) qui permet d'atteindre des températures de 2000 °C. Préalablement au traitement thermique des NTCs, un vide primaire suivi d'un remplissage d'argon 4.5 à raison de plusieurs cycles est réalisé afin de procéder à une purge. Puis le traitement thermique est effectué en appliquant un programme de montée en température à raison de 10 °C/min de l'ambiante jusqu'à 2 000 °C puis un palier de deux heures et enfin un refroidissement à une vitesse de 20 °C/min jusqu'à la température ambiante, le débit d'argon étant fixé à 2,0 L/min pour toutes les étapes ([Pinault, 2004] et chapitre 5 de la thèse de [Pinault, 2005c]).

2.3. Les techniques d'imprégnation des tapis de NTCs alignés par des matrices époxy

2.3.1. Voie liquide par immersion

Les matrices époxy ont été exclusivement utilisées pour différentes raisons ; tout d'abord, le nombre d'étapes nécessaire à la préparation d'un nanocomposite poli-miroir renforcé par un tapis de NTCs alignés s'est révélé très chronophage (au moins dix jours) et nous a rapidement contraint à faire le choix d'un seul type de résine alors que d'autres types de matrices organiques (PMMA (polyméthacrylate de méthyle), PS (polystyrène), cyanate ester, BMI (bismaléimide), PEEK (polyétheréthercétone)), voire même des matrices céramiques oxyde et non oxyde, avaient été envisagées au tout début de la thèse. Les propriétés mécaniques élevées, les facilités de stockage, de manipulation et de mise en œuvre ainsi que le retour d'expérience considérable acquis avec les résines époxydes ont également été une motivation pour ce choix, de même que leur excellente affinité avec les fibres de carbone dont la nature s'avère relativement proche de celle des nanotubes de carbone. Deux techniques principales ont été employées pour imprégner les tapis de NTCs alignés dans ce travail de thèse, avec pour chacune d'elle des nuances de systèmes époxy qui leur sont propres.

La première technique est une voie d'immersion liquide classique qui a principalement été mise en œuvre au NIMBE du CEA Saclay. Le mélange initial est constitué d'un mélange entre trois constituants commerciaux visqueux (fournisseur Sigma-Aldrich): une résine (Epon: "Epon 812 substitute"), un durcisseur (MNA: "Methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride" $[C_{10}H_{10}O_3]$) et un accélérateur (DMP30: "(2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl)phénol" $[(CH_3)_2NCH_2]_3C_6H_2OH$) répartis suivant les proportions volumiques respectives 20 mL / 18 mL / 300 μ L (le ratio doit rester constant). Le mélange est agité durant au moins 30 min (barreau magnétique), puis subit plusieurs cycles de dégazage. L'étape d'infiltration ou d'imprégnation s'effectue en plaçant l'échantillon de tapis de NTCs alignés à enrober au sein d'un moule cylindrique en Téflon puis en versant le mélange époxy non réticulé sur les VACNTs. L'ensemble est alors mis dans une cloche à vide et dégazé pour s'assurer de la bonne infiltration du polymère à l'intérieur du tapis. La réticulation du polymère se fait alors à 60 °C sous air et à la pression atmosphérique pendant quatre jours, de façon à avoir une cuisson homogène et un degré de polymérisation au moins supérieur à 0,80 (vérifié par calorimétrie différentielle à balayage modulée).

2.3.2. Infusion

Le second procédé d'imprégnation est l'infusion (également appelée procédé LRI pour « Liquid Resin Infusion »). Il s'agit d'un procédé adapté à la mise en œuvre de pièces de petites et moyennes tailles (c'est-à-dire entre quelques décimètres et quelques mètres); il est notamment très répandu dans les industries aéronautiques, aérospatiales et navales. Cette technique d'infusion de résine consiste à positionner le renfort à imprégner sur un moule ou une plaque plane rigide tandis que le contre-moule est une membrane souple déformable, en l'occurrence un ensemble successif {tissu d'arrachage - tissu drainant – bache à vide}. Directement au contact avec le tapis de NTCs alignés à imprégner, le tissu d'arrachage a pour but de faciliter le démoulage des pièces à l'issue de la réticulation de la matrice époxy. Le tissu drainant situé au-dessus du tissu d'arrachage permet de favoriser l'écoulement de la résine en surface le long de la préforme (perméabilité transverse au plan principal du tapis supérieure à la perméabilité longitudinale) ainsi que son imprégnation dans l'épaisseur de celle-ci. Une bache à vide recouvre l'ensemble en créant une cavité étanche grâce à un joint en mastic disposé autour du moule. C'est en réalité cette membrane souple qui joue le rôle de contre-moule. En entrée et en sortie sont positionnées soit des tuyaux d'arrivée et de sortie en silicone renforcé fibres de verre (tenant à des températures de 200 °C), soit par des prises de vide comme illustré sur les clichés de la figure 2.4.

La résine est à la pression atmosphérique lorsqu'elle est injectée (à l'ambiante ou chauffée) tandis que son écoulement graduel (à l'état stationnaire) et sa progression à travers l'épaisseur de la préforme sèche sont rendus possibles par la combinaison d'une dépression (induite par une pompe à vide) et de l'effet de la capillarité au travers du réseau poreux de NTCs alignés. La vitesse d'écoulement de la résine dans la préforme est régie par la loi de Darcy, laquelle dépend du gradient de pression sous la bache à vide, de la viscosité de la résine et de la perméabilité du tapis de NTCs alignés [Njionhou Kepnang, 2011]. Le processus se poursuit avec une cuisson de la résine époxy sur une table chauffante et s'achève avec un refroidissement de l'ensemble et le démoulage du tapis imprégné. A noter que la température est contrôlée à proximité de la préforme à imprégner (sous la bache à vide) au moyen d'un thermocouple de manière à imposer une température de cuisson appropriée. Même dans le cas hypothétique où le contact serait parfait, l'épaisseur du tapis de NTCs alignés (quelques millimètres) suffit à générer un gradient de température entre la partie inférieure et la partie supérieure, c'est la raison pour laquelle la plupart des cuissons ont été effectuées à la température recommandée, et qu'une post-cuisson dans un four a été systématiquement imposée à cette même température à l'issue du démoulage durant au moins deux heures. Le démoulage a quant à lui l'avantage de pouvoir s'effectuer relativement facilement et rapidement. Il s'agit d'un procédé à faible coût qui permet d'élaborer de manière reproductible des pièces larges, de forme complexe et de bonne qualité; il permet de plus un renforcement structural supérieur à d'autres méthodes d'imprégnation, malgré un besoin important en consommable et l'impossibilité technique de passer à de la grande série.

Deux systèmes époxy spécifiquement dédiés à de l'infusion ont été employés. Le premier est constitué d'un mélange entre la résine époxy SR 1710 Injection et du durcisseur SD 8822 (fabricant SICOMIN, proportions massique 100/35) qu'il est conseillé de dégazer plusieurs fois sous cloche à vide. Son principal avantage est qu'il peut être injecté par infusion à température ambiante. Il est caractérisé par une très faible viscosité et de bonnes performances mécaniques, notamment en cisaillement interlaminaire. Les caractéristiques de chacun des composants et du mélange sont données à l'annexe 14 (cf. tableau 6.12).

Le second système époxy est la Hexflow® RTM 6 (fabricant Hexcel Composites). C'est une résine mono composant (très visqueuse à température ambiante) déjà dégazée qui a juste besoin d'être thermiquement activée pour réticuler. C'est une époxy très connue, répondant à de nombreuses spécifications et certifiée par les industriels des domaines de l'aéronautique/aérospatial qui ont fait un usage massif pour de nombreuses pièces

2.4. Les techniques d'analyse morphologique par microscopie électronique

Les matériaux précédemment préparés nécessitent l'utilisation de la microscopie électronique afin d'analyser leur morphologie et leur taille, voire même leur structure. Pour cela, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été toutes deux utilisées.

2.4.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'observation d'échantillons à une échelle sub-micronique. Elle permet d'obtenir relativement rapidement des informations locales sur la morphologie, la topographie de surface et la taille d'un objet solide nanostructuré tel qu'un ensemble de nanotubes de carbone alignés.

Le microscope électronique à balayage utilisé pour l'analyse des tapis de nanotubes alignés est un équipement permettant de travailler à haute résolution et basse tension. Il s'agit d'un MEB-FEG Ultra 55 de chez Zeiss utilisant le logiciel SmartSEM comme interface informatique et dont dispose le LEDNA du NIMBE au CEA Saclay. Le mode In Lens a été exclusivement employé et des analyses de morphologie, de taille (épaisseur des tapis c'est à dire longueur des nanotubes, diamètre des NTCs), de propreté et d'alignement ont été principalement réalisées sur l'ensemble des tapis synthétisés. Concernant les nanocomposites constitués de tapis de NTCs alignés infiltrés par une matrice époxy, les faces poli-miroir ainsi que les tranches cryofracturées dans leur épaisseur ont été observées. L'objectif est de vérifier l'état d'imprégnation des VACNTs par des matrices organiques (remplissage de l'espace inter-tube, vérification de l'homogénéité avec une individualisation des NTCs à l'issue de l'imprégnation) et de déterminer la densité surfacique en nombre de NTCs. Le MEB-FEG de l'Institut Clément Ader (ICA site d'Albi, modèle FEI Nova NanoSEM 650) a ici été employé en recourant à un détecteur à haute résolution TLD (pour « Through Lens Detector ») en mode SE (« Secondary Electrons ») afin de seulement prendre en compte les électrons secondaires. Les rares fois où les réglages se sont avérés délicats pour cause de charges électroniques de surface, la fonction « Beam Deceleration » (BD pour décélération du faisceau incident) a permis d'assurer une netteté acceptable. Par ailleurs sur tout échantillon constitué uniquement de NTCs conducteurs, le détecteur à faible résolution ETD (Everhart-Thornley Detector) ne retenant que les électrons secondaires a également pu être employé. L'interface logicielle xT Microscope Control de ce dernier a permis de piloter et de visualiser en direct la zone souhaitée.

Pour l'ensemble des tapis de NTC secs ou enrobés par une matrice époxy, du scotch carbone a simplement servi de pont conducteur entre la platine métallique (anode) et les différents échantillons à caractériser (traitement de métallisation inutile étant donné le caractère conducteur des NTCs). Par ailleurs la distance de travail a toujours été comprise entre 3,0 et 8,0 mm tandis que la tension d'accélération imposée variait entre 3,0 et 10,0 keV (la plupart du temps égale 3,0 et 5,0 keV).

2.4.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été mise en œuvre de façon à analyser qualitativement (à faible grossissement : $\times 15\,000$ à $50\,000$) la morphologie, la taille (diamètre externe et interne) et la propreté des NTC individuels constituant les tapis de NTCs obtenus directement après synthèse ou bien après traitement thermique. Contrairement aux analyses en MEB qui permettent d'obtenir des informations topologiques en surface de l'échantillon, la microscopie électronique en transmission permet d'accéder à des informations dans le volume de celui-ci. D'un point de vue quantitatif, une distribution quantitative en diamètres externes et internes des NTCs peut être réalisée en prenant en compte au moins dix à quinze clichés avec une dizaine de NTCs visibles sur chacun d'entre eux (statistique sur des populations d'au moins 100-150 NTCs au total pour chaque « lot »). Cette démarche permet d'aboutir à une représentation de la distribution en diamètre sous forme d'histogrammes ou de courbes cumulées représentatives de l'échantillon analysé.

Le MET-HR permet quant à lui d'atteindre une meilleure résolution spatiale au point de pouvoir visualiser les plans atomiques d'échantillons de taille nanométrique. Nous avons donc utilisé la microscopie électronique en transmission à haute résolution afin d'analyser la structure cristalline des NTCs. Ainsi, nous avons cherché à identifier le nombre de feuillets de graphène empilés, à évaluer la régularité et l'alignement de ceux-ci, à sonder la présence de défauts structuraux, de carbone amorphe (absence d'unités structurales de base (USB)) ou désorganisé (présence de petites USB aléatoirement réparties en lieu et place de longs feuillets). Nous avons notamment comparé les NTCs bruts de synthèse et les NTCs traités thermiquement de manière à évaluer les différences en termes de structure cristalline.

Pour l'ensemble des observations, la préparation des échantillons consiste à disperser pendant quelques minutes à l'aide d'un bac à ultrasons (US) quelques milligrammes de NTCs détachés des tapis dans un tube à essai contenant de l'éthanol absolu (MERCK, pureté 99,9 %). Les US vont avoir pour effet d'individualiser les NTCs liés les uns aux autres par des liaisons de Van der Waals lorsqu'ils se trouvent alignés en formant collectivement un tapis. Un prélèvement de quelques gouttelettes de solution (très peu concentrée en masse mais extrêmement concentrée en nombre) est effectué à l'aide d'une pipette Pasteur, puis est déposé sur une grille de microscopie en cuivre (« lacey grid ») présentant une peau de carbone constituée de petits trous (fournisseur Agar Scientific) avec un motif régulier de petits carrés de quelques micromètres de côté. L'éthanol ayant pour unique rôle de disperser les NTCs, la grille est séchée à température ambiante afin d'évaporer le solvant et la grande majorité des NTCs restent adsorbés sur la grille (leur longueur est en effet supérieure au diamètre des trous).

Les grilles ainsi obtenues sont ensuite utilisées pour effectuer les observations sur deux MET distincts : l'un (Philips CM 12, plateforme TEMTEAM, Direction des Sciences du Vivant (DSV) au CEA-Saclay) permettant d'effectuer les analyses à « faible » grossissement afin de déterminer la distribution en diamètres, et l'autre (Philips CM 30 (JEOL 2011), Université Paris 6) permettant des analyses à haute résolution afin de d'évaluer la qualité structurale des NTCs individuels. Pour ces deux MET dont la source d'électrons est un filament de LaB_6 (électrons émis à $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$), nous nous sommes placés à la tension maximum de l'appareil (respectivement 120 keV et 300 keV) à des grossissements respectifs de $\times 15\,000$ et $\times 300\,000$. Le logiciel de traitement informatique utilisé est le logiciel Gatan et celui permettant l'analyse et le traitement des images (mesure des diamètres externes et internes) est Visilog 6.5.

2.5. Les techniques d'analyse physico-chimique et structurale

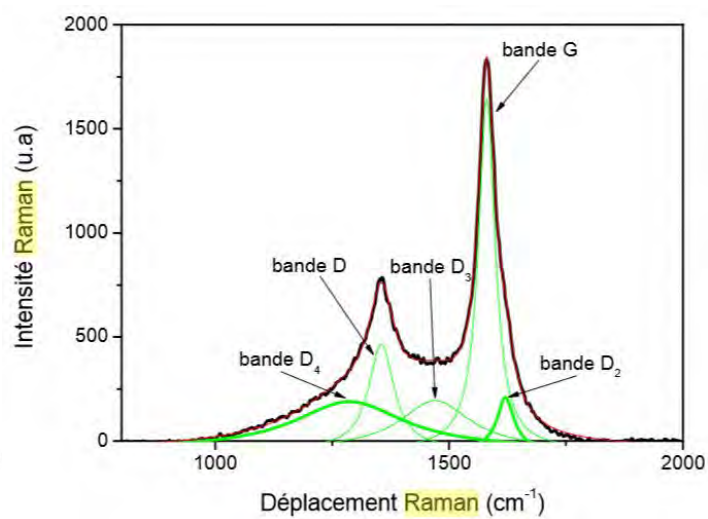
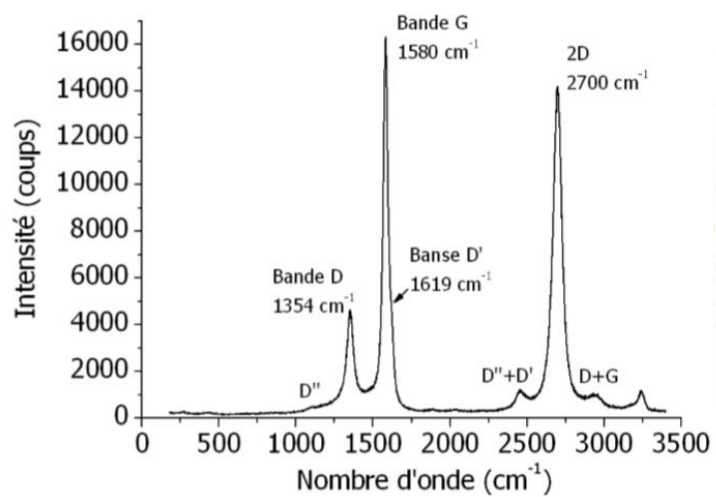
Outre l'utilisation de la microscopie électronique en transmission haute résolution pour l'analyse structurale, la spectroscopie Raman a également été mise en œuvre sur les tapis de NTCs bruts de synthèse et recuits afin d'accéder à des informations structurales plus globales. De plus, des analyses ATG ont été réalisées afin de compléter les analyses structurales par une analyse en termes de composition chimique et notamment de teneur en résidus catalytiques à base de fer dans les différents échantillons bruts de synthèse.

2.5.1. La spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie (ou microspectrométrie) Raman est une technique non destructive qui permet d'identifier les modes de vibration des liaisons interatomiques d'une molécule polarisable constituant un matériau cristallin, amorphe ou d'état intermédiaire [Barbillat, 1999]. Elle consiste simplement à focaliser un faisceau de lumière monochromatique (produit par un laser continu, généralement à une longueur d'onde émettant dans le vert vers 510-540 nm) sur la surface de la zone d'échantillon à analyser (surface sondée inférieure à quelques μm^2). Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction très minoritaire est diffusée. Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence (ν_0) que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) alors qu'une partie infime des photons incidents (environ 1 photon sur 1 million) est diffusée avec un changement de fréquence, c'est ce que l'on nomme la diffusion Raman (diffusion inélastique). Celle-ci provient de l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente $h\nu$, laquelle interaction donne naissance à un moment dipolaire induit dans la molécule. Si la fréquence ($\nu_0 - \nu$) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence ($\nu_0 + \nu$), il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes. Comme l'intensité (lié à la population en photons des niveaux excités) de celle-ci décroît plus rapidement que celle de la raie Stokes lorsque ν augmente (cf. loi de Boltzmann), c'est généralement cette seconde qui est retenue. Tous les matériaux peuvent ainsi être analysés par spectroscopie Raman sans préparation particulière, qu'ils soient à l'état solide (c'est le plus facile), liquide ou vapeur. La mesure permet d'acquérir un spectre constitué de plusieurs bandes d'énergie représentant une ou plusieurs raies Stokes (caractéristiques des liaisons en présence) en fonction du nombre d'onde (ou Raman shift en cm^{-1}), lequel est directement relié aux énergies de vibration et de rotation des liaisons atomiques d'une molécule. L'intensité est généralement exprimée en nombre de « coups » relatifs.

La spectroscopie Raman a été employée afin d'estimer le degré d'organisation structurale des différents types de tapis de NTCs alignés synthétisés et/ou traités thermiquement. En particulier, l'objectif est de caractériser de manière quantitative la qualité structurale des différents types de NTCs bruts de synthèse et recuits en analysant les échantillons le long de la tranche des tapis et en suivant l'évolution des bandes Raman. Pour, cela le rapport d'intensité des bandes principales du 1^{er} ordre, communément admis dans la littérature pour qualifier la qualité structurale des nanotubes de carbone, peut être calculé. Cette analyse peut être confrontée à celle réalisée par microscopie électronique à balayage et surtout par MET HR.

Un spectre Raman caractéristique et représentatif d'un nanotube de carbone aligné est visible en figure 2.5 (extrait des travaux de thèse de Célia Castro). Dans le domaine $800 - 1\,800\text{ cm}^{-1}$, les nanotubes de carbone sont caractérisés au premier ordre par deux bandes principales D (mode de respiration de la symétrie A_{1g}) et G (due aux phonons de la zone centrale de la symétrie E_{2g} [Ferrari, 2000]) respectivement centrée à $1\,350\text{ cm}^{-1}$ et $1\,580\text{ cm}^{-1}$. La bande G est caractéristique du degré d'organisation du carbone et est attribuée aux mouvements relatifs des

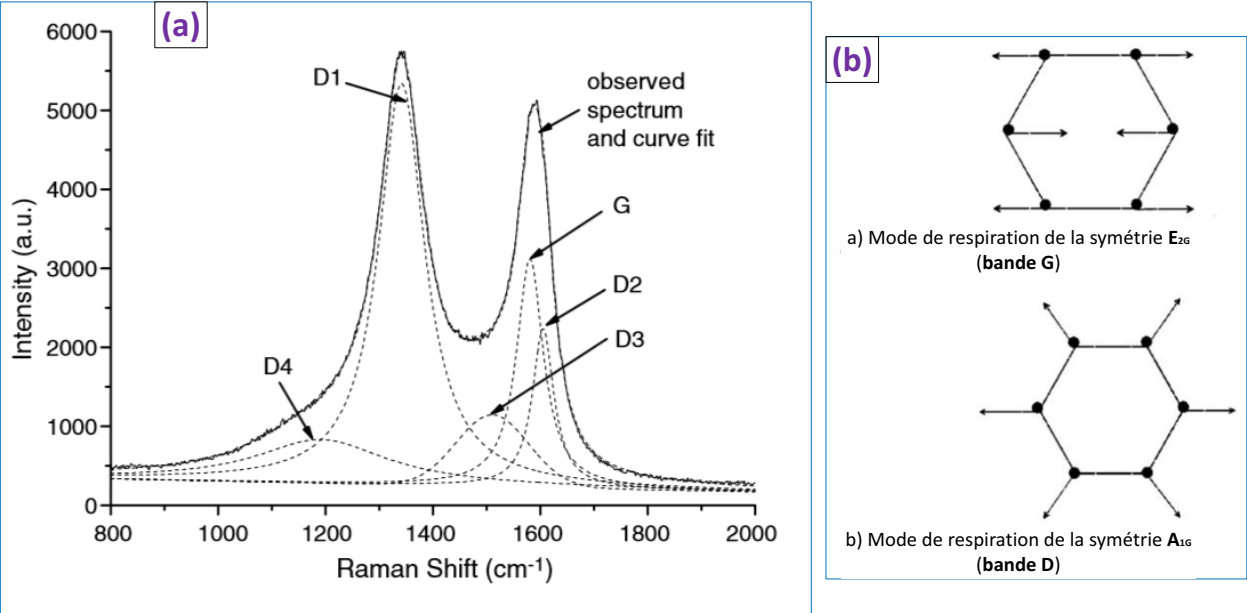


(a)

(b)

col
et
lor
chi

D2
tié
de



au
d'c
ce
Po
chi
10
mā
dif
tra
au

(a)

(b)

a) Mode de respiration de la symétrie E_{2g}
(bande G)

b) Mode de respiration de la symétrie A_{1g}
(bande D)

ant
pé
ser
(s).
de
e à
de
de
le
est

po

la tranche des tapis à raison de neuf spectres respectifs par échantillon, soit trois spectres par zone d'analyse correspondant respectivement au bas du tapis (proche de la base du tapis et du substrat de croissance), au milieu du tapis et au haut du tapis (proche du sommet du tapis).

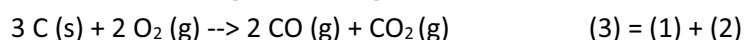
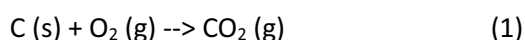
ant
sur

2.5.2. L'analyse thermogravimétrique sous air/argon

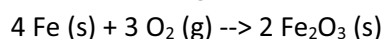
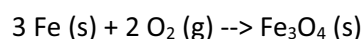
La technique d'analyse thermogravimétrique a été utilisée à la fois sur les tapis de NTC bruts de synthèse et sur les matériaux composites VACNT/époxy. Dans le premier cas, l'objectif est de déterminer la quantité de fer résiduel présent dans les échantillons, alors que dans le second cas, il s'agit d'évaluer la proportion massique de NTCs par rapport à l'époxy.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui consiste à enregistrer la variation de masse en fonction du temps pour un programme de température et une atmosphère imposés. La courbe donnant les informations brutes représente la masse à un instant t ramenée sur la masse initiale en fonction du temps pour un profil thermique donné, soit $\frac{m}{m_0} = f(t)$. Cette courbe peut être également représentée en fonction de la température soit $\frac{m}{m_0} = f(T)$.

Dans le cas des nanotubes de carbone, les thermogrammes réalisés sous air révèlent une perte de masse située entre 500 et 700 °C pour des NTCs bruts et entre 550 et 750 °C pour des NTCs recuits à 2 000 °C durant 2h00 sous argon. Cette perte de masse correspond à l'oxydation du carbone constituant les nanotubes et s'accompagne de la libération d'espèces gazeuses comme mentionné dans les réactions ci-dessous et décrites par Pinault et al. [Pinault, 2004] :



Il y se produit également une oxydation complète des particules catalytiques à base de fer sous forme d'oxyde de fer à l'état de maghémite Fe_2O_3 selon les deux réactions ci-dessous se produisant en série, et laissant place à un résidu solide de couleur rouille dans le creuset à l'issue de l'analyse ATG des NTCs bruts (la formation de carbure de fer Fe_3C s'avère en effet très peu probable sous air).



C'est la mesure de la masse de ce résidu qui permet de déterminer la teneur massique en fer présente dans les échantillons de NTCs bruts de synthèse selon la relation ci-dessous :

$$\text{Taux de fer résiduel (\%)} = 100 \times \frac{m(Fe_2O_3)}{m_0} \times \frac{M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Avec : $M(Fe) = 55,845$ g/mol: masse molaire du fer ; $M(Fe_2O_3) = 159,69$ g/mol : masse molaire de l'oxyde ferrique ; $m(Fe_2O_3)$: masse de résidu d'oxyde obtenu en fin d'ATG ; m_0 : masse initiale de l'échantillon

Notons, que dans le cas des NTCs recuits à 2000 °C, en dehors de la perte de masse liée à l'oxydation du carbone, aucune perte de masse associée à l'oxydation du fer n'est constatée, ce qui témoigne de l'absence de fer dans les échantillons recuits [Pinault, 2004].

Dans le cas des matériaux composite, les analyses ATG sous argon permettent d'estimer le rapport massique entre la masse de NTC et la masse d'époxy compte tenu de l'inertie du carbone et du fer sous argon, alors que l'époxy se dégrade [Huard, 2014]. Cette méthode n'est valide qu'après avoir bien vérifié qu'il ne subsiste aucune porosité au sein du nanocomposite 1D.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un appareil de type TGA 92-16-18 (marque Setaram). Au préalable, une acquisition appelée « blanc » qui consiste à suivre l'évolution de la masse du creuset vide en appliquant le programme de température défini pour l'analyse des échantillons est réalisée. Puis, chaque échantillon est découpé en petits morceaux afin de pouvoir le disposer dans le creuset (volume 230 μ L) de l'appareil ; les masses d'échantillons introduites étant comprises entre 10 et 20 milligrammes. La courbe de perte de masse réelle de l'échantillon est corrigée en soustrayant la courbe du « blanc » à celle de la courbe « brute » de l'échantillon. Suivant les échantillons à analyser, nous avons travaillé soit sous une atmosphère d'argon 4.5 (nanocomposites « NTCs alignés/époxy » et époxy réticulés), soit sous air synthétique 5.0 (NTCs alignés, époxy réticulée et composites « NTCs alignés/époxy »). Le programme de température est similaire quelle que soit l'atmosphère: rampe de l'ambiante jusqu'à 150 °C à 10 °C/min, palier durant 15 à 30 min pour être certain d'évaporer les éventuels éléments adsorbés en surface (traces d'eau résiduelles...), puis rampe de 150 à 1 000 °C à 10 °C/min, palier de 30 minutes puis refroidissement jusqu'à l'ambiante à 40 °C/min.

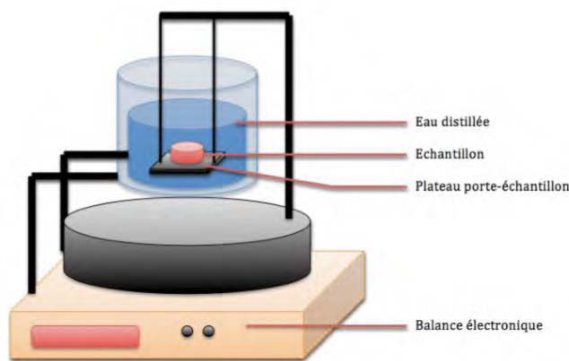
2.6. Techniques de détermination de la masse volumique des tapis de NTC verticalement alignés et des NTC individuels

2.6.1. La pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium a été utilisée pour déterminer la masse volumique des NTCs. En effet, cette technique permet d'estimer de façon précise le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue. De cette façon, il est possible d'accéder à la masse volumique réelle (et non apparente) de tous types de matériaux. Le principe de la mesure est d'injecter de l'hélium à une pression donnée dans une enceinte de référence de volume connu, puis à détendre ce gaz dans une seconde enceinte de mesure de volume connu et contenant l'échantillon. La mesure de la nouvelle pression du gaz dans cette chambre permet de remonter au volume de l'échantillon via la loi de Mariotte.

L'appareil utilisé est un AccuPycTM 1330 (marque Micromeritics). Seuls les tapis de NTCs alignés ont été analysés afin de déterminer d'une part la masse volumique moyenne des NTCs individuels constituant les tapis, et d'autre part de la corroborer aux valeurs de masse volumique obtenues à partir des mesures effectuées par pesée hydrostatique (voir 2.6.2 ci-dessous). Les tapis de NTCs de dimensions 15 x 15 mm ont été découpés en petits morceaux afin de pouvoir les faire rentrer au sein de la cellule cylindrique de diamètre interne 11,5 mm. Avant chacune des mesures, une mise à l'étuve est effectuée durant au moins trente minutes de façon à éliminer toute trace d'eau qui serait susceptible de modifier la masse réelle des NTCs. Résultant de la moyenne de trois mesures successives, la masse volumique moyenne des NTCs individuels constituant les différents tapis est alors établie. Il est nécessaire de préciser que l'accès à la totalité de la porosité fermée des tapis de NTCs alignés n'est pas forcément effectif car même si l'hélium peut pénétrer au sein des coeurs centraux de quelques nanomètres de diamètre interne, nombreux sont ceux dont les parois internes ou la présence de nanoparticules catalytiques bouchent localement ceux-ci sur la longueur des NTCs.

(a)



(b)

ée pour mesurer la masse volumique
ir, suivie d'une pesée de l'échantillon
endue, elle-même immergée dans ce
ice de précision (précision : 0,1 mg)
densité (modèle YDK 01-00, Sartorius)
des NTC individuels des tapis (comme
stitués et dépourvus de NTC alignés.

cipe du dispositif de pesée hydrostatique
avec la nacelle d'immersion

ocomposite "NTCs alignés/époxy", la
quelques petits carrés (dimensions 15
ergés dans de l'isopropanol (IPA) avec

$$\rho (X) = \frac{M (\text{air}) * [\rho(\text{fluide}) - 0,0012]}{0,9983 * [M (\text{air}) - M (\text{fluide})]} + 0,0012 \quad (\text{Eq. 2-2})$$

avec : $\rho (X)$ = masse volumique effective du matériau X (en g/cm^3) ; $M (\text{air})$ = la masse de matériau X dans l'air ambiant (g) ; $M (\text{fluide})$ = la masse du matériau X totalement immergé au sein du fluide (eau ou IPA) ; $\rho (\text{eau milliQ}) = 0,99802 \text{ g/cm}^3$ et $\rho (\text{IPA}) = 0,786 \text{ g/cm}^3$ à $T = 21,0^\circ\text{C}$

2.7. Les techniques de mesure des propriétés mécaniques

2.7.1. Les essais de traction et compression par corrélation d'images numériques

Tous les essais de traction et de compression ont été réalisés sur une mini-machine de traction INSTRON (référence 5942) avec des mors de serrage manuel et une cellule de force de 500 N. Etant donné la dimension millimétrique des éprouvettes à tester, la technique de corrélation d'images numériques a été rendue nécessaire afin de pouvoir mesurer la déformation réelle et locale de l'éprouvette en s'affranchissant des contributions respectives dues au déplacement du bâti, de la traverse, des mors et des plateaux (de traction et/ou de compression). A l'inverse de méthodes avec contact telles que les jauges de micro-déformations ou les extensomètres (qui mesurent respectivement un déplacement moyen localisé dans le seul domaine élastique) fournissant une information moyenne ou ponctuelle, cette méthode optique permet d'avoir une information locale

de champ non intrusive, de sensibilité élevée et avec une résolution spatiale importante [Orteu, 2002]. Son principe général est basé sur le fait que la déformation de la surface d'un objet est identique à la déformation de l'image que l'on peut enregistrer de cet objet au cours du temps. Nous avons fait le choix de travailler en monovision et de n'utiliser qu'une seule caméra sur une face quasi-plane, en faisant de l'extensométrie bidimensionnelle. Son principe est de mesurer le champ de position d'un ensemble de points sur une surface plane par le biais d'une caméra ou d'un appareil photo enregistrant en cours d'essai une séquence d'images d'un objet plan subissant des déformations majoritairement dans une direction privilégiée.

Pour ce faire, il a été nécessaire de déposer un mouchetis sur au moins une face de chacune des éprouvettes poli-miroir, c'est-à-dire une texture de points très fins aléatoirement répartis, de taille relativement différente ainsi que suffisamment denses et aléatoirement répartis. Si l'on considère deux images correspondant à deux états successifs de la déformation d'un objet moucheté, le déplacement local de chacun des marqueurs à la surface de l'éprouvette est évalué en mesurant la ressemblance entre deux pixels à partir de la distribution des niveaux de gris autour des points concernés. Dit autrement, la position des points est enregistrée à un instant t et, grâce au logiciel de corrélation d'images Vic-2D®, le vecteur déplacement de chacun d'eux est accessible ce qui conduit à une mesure du champ de déplacement d'un grand nombre de points de la surface considérée [Decultot, 2009].

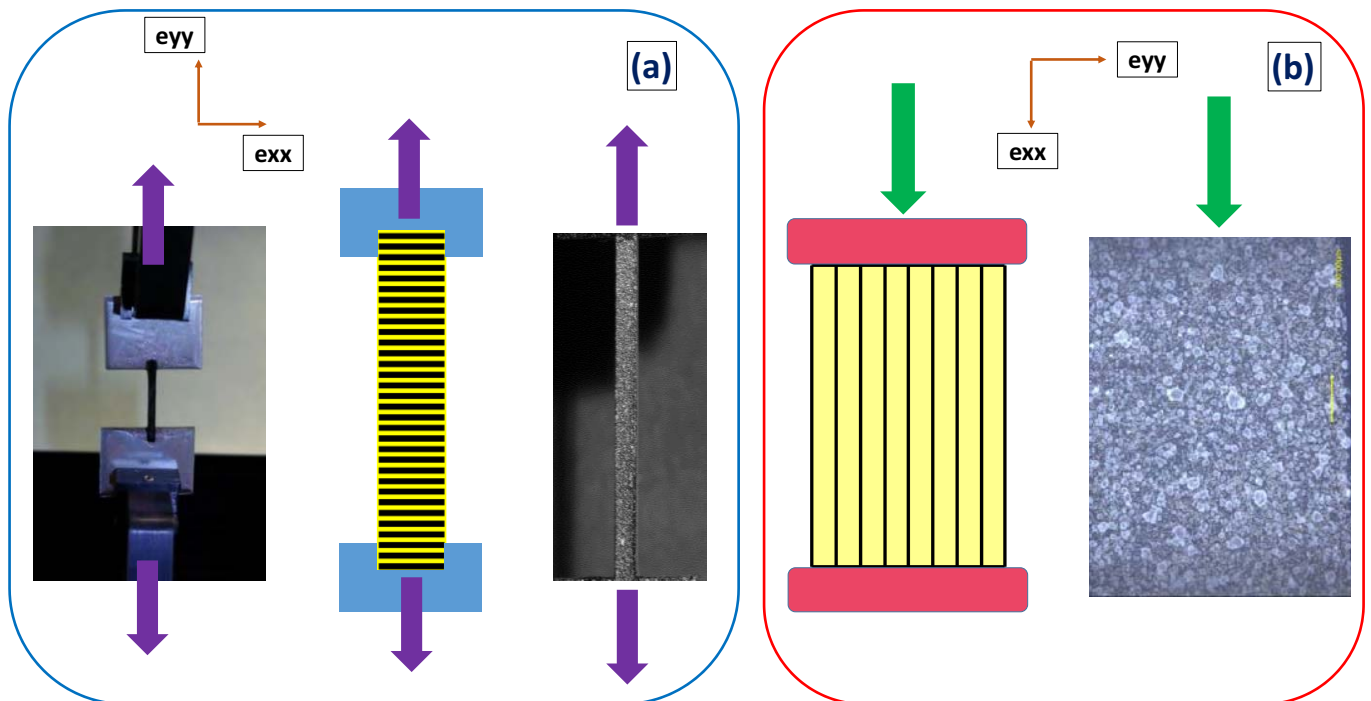
En post-traitement des données grâce aux images enregistrées avec une caméra haute résolution, il est nécessaire d'imposer une fenêtre de corrélation ainsi que d'un pas à l'intérieur de cette fenêtre. La taille de la fenêtre est principalement fonction des dimensions de l'éprouvette sollicitée alors que le pas dépend à la fois de la taille de celle-ci, de la dimension moyenne des microgouttelettes, de la densité en nombre de celles-ci à l'intérieur de la fenêtre ainsi que des gradients de déformation effectif. Cela revient à trouver un compromis judicieux entre mesurer le déplacement moyen d'un nombre suffisant de grains texturés à l'intérieur de la fenêtre (de manière à avoir une richesse d'informations quant à la déformation moyenne) et en même temps éviter d'avoir un nombre trop important de microgouttelettes au sein de la fenêtre (afin de ne pas perdre en résolution). Dans l'idéal, on considère en général qu'une tache du mouchetis doit englober entre deux et dix pixels afin que son déplacement soit correctement corrélé [Pottier, 2010]. Ces ajustements sont effectués au moyen du logiciel de corrélation d'images Vic-2D®.

La technique de corrélation d'images numériques a été employée dans deux configurations distinctes en traction transverse sur des petites éprouvettes composites (résultats non présentés dans ce manuscrit), et en compression longitudinale sur des mini-piliers composites. Elles sont résumées dans la figure 2.8.

Les éprouvettes de traction ont des sections poli-miroir comprises entre 1,0 et 4,0 mm² et des longueurs allant de 12 à 34 mm (deux faces latérales sur quatre sont poli-miroir, voir figure 2.8 (a)). Des talons plans en inox ont été collés aux extrémités (colle cyanoacrylate) via des encoches usinées de telle sorte que l'éprouvette pénètre sur 2,0 mm en hauteur (« prise » de la colle durant au moins une nuit avant tout essai mécanique). N'ayant pas d'aérogaphe à l'époque où ces essais ont été réalisés, un dépôt de gouttelettes de peinture blanche sur un mat noir préalablement déposé ont été réalisés manuellement à la bombe acrylique. Le mouchetis obtenu est de fait assez grossier (taille de goutte comprise entre 100 et 600 μ m) avec des zones non texturées et d'autres agglomérées de peinture blanche (grosses gouttelettes); cependant cela n'a pas une incidence énorme sur la fiabilité de la mesure du champ de déplacement étant donné que le choix a été fait de suivre la déformation de l'éprouvette sur trois zones principales d'aire élevée (en haut, au milieu et en bas de l'éprouvette) plutôt que de se focaliser sur une zone ponctuelle typique de 2,0 x 2,0 mm localisée au centre de l'éprouvette. Les mors de serrage manuel enserrant l'éprouvette de part et d'autre au niveau des talons de façon à pouvoir étirer l'éprouvette. Une précharge (supérieure à 10 N) est systématiquement imposée à l'aide la molette de déformation de façon à s'affranchir des déformations n'étant pas dues à l'éprouvette, et afin que l'éprouvette soit bien alignée selon un axe vertical pour l'acquisition des images « en direct » à la caméra. Tous les essais ont par la suite été effectués à une vitesse

constante de 0,5 mm/min (logiciel Bluehill 3®) avec l'acquisition dynamique (fréquence de cinq images par seconde, soit un seuil de détection d'environ 1,67 $\mu\text{m}/\text{image}$) couplée à la caméra dynamique qui démarre toujours de manière simultanée avec le début de la traction. L'essai n'est interrompu que lorsque l'éprouvette se rompt. Les valeurs de charges appliquées (récupéré sur Bluehill 3) et celles des taux de déformations déduits d'un traitement d'images sur VIC-2D sont ainsi synchronisées, ce qui permet d'en déduire une courbe contrainte-déformation et par conséquent des paramètres élastiques tels que module élastique et la déformation à la rupture... La caméra employée est ici une AVT PIKE F-505 B (constructeur Correlated Solutions®, format image: 2452 x 2054 pixels, détecteur: CCD Sony 2/3 noir et blanc, objectif de focale comprise dans la gamme {28-300 mm}, résolution de 1 000 points par pouce, précision environ 1/50 de pixel). Les dimensions de l'éprouvette imposent de choisir l'objectif ayant la distance focale la plus élevée de façon à avoir une profondeur de champ maximale. Les résultats sont présentés en annexe 1.

Concernant à présent les éprouvettes de compression, il s'agit de mini-niliers à base carrée (section



(a)

(b)

Des mini-plateaux de compression en acier (diamètre 9,5 mm) disposés de manière parallèle sont alors fixés aux mors de serrage manuels de la machine précédemment employée pour la traction. Le mini-pilier est disposé verticalement sur le plateau inférieur, puis le plateau supérieur est descendu jusqu'à établir un contact (force inférieure à 10 - 20 N). En parallèle, le microscope électronique est basculé horizontalement tout en étant placé sur un pied permettant un réglage dans les trois directions de l'espace. De cette façon, il est à la fois possible de positionner l'objectif de manière complètement parallèle au plan de l'éprouvette sollicitée tout en focalisant du mieux possible la totalité de l'image. Un grossissement de 200 est alors choisi de manière à suivre la compression sur une surface au minimum égale aux trois-quarts de la surface latérale totale de l'échantillon. Même si la déformation est pilotée par le biais d'une molette (un coup de molette correspond un déplacement de 15,6-15,7 μm), l'expérience induit deux difficultés importantes. La première est qu'à chaque tour de molette, la compression du plateau entraîne une légère défocalisation du plan initial de l'éprouvette (perte de parallélisme entre le plan de déformation de l'éprouvette et le plan image de la caméra), ce qui conduit à régulièrement refocaliser l'image nette entre chaque cycle de compression. La seconde est qu'à chacun de ces cycles, il est nécessaire d'enregistrer un cliché rapidement car une relaxation du système époxy survient en seulement quelques secondes, qu'il soit dépourvu ou constitué de NTCs alignés. Les clichés obtenus ont un format image de 1 600 x 1 200 pixels et une résolution de 96 points par pouce. La taille de la zone d'intérêt (ou fenêtre de corrélation) imposée pour les essais de traction transverse est de 40 x 40 avec une taille de pas de 5, tandis que pour les essais de compression la taille de la fenêtre de corrélation est de 20 x 20 avec un pas de taille 20. Le mode d'interpolation est bicubique pour les deux types d'essai et la corrélation est du type ZMNCC (« Zero Mean Numerical Cubic Correlation »). Les déformations résultantes sont quant à elles en coordonnées lagrangiennes.

A propos de l'orientation des NTCs enrobés au sein de matrices époxy au niveau des éprouvettes nanocomposites, les essais de tractions n'ont pu être réalisés que dans la direction transverse à l'alignement principal des NTCs alignés (du fait d'une épaisseur limitée à quelques millimètres dans la direction longitudinale à l'alignement des NTCs). Les essais de compression ont quant à eux permis de sonder l'apport des NTCs entre des mini-piliers uniquement composés de matrice époxy et des mini-piliers constitués de NTCs alignés.

Parallèlement à cela, quelques essais de traction ont également été effectués par extensométrie via des jauges de déformation à résistance électrique (mesure indirecte locale d'une déformation avec contact). Contrairement à la corrélation d'images numériques, une seule direction de sollicitation peut ici être sondée. Chacune des jauges (type EA00031DE350, longueur de 0.79 mm, résistance électrique maximale de 350 ohms, facteur de jauge égale à 2.10, limitées à 30 000 micro-déformations soit environ 3.0 % avec une précision de mesure de $\pm 0,1$ %) est collée au centre d'éprouvettes d'EPON 812 réticulée ou de nanocomposite « VACNT-50 / EPON 812 » (longueur totale d'environ 15,0 mm, section comprise entre 1,0 et 4,0 mm^2).

Par ailleurs deux fils électrique (longueur 60 cm) sont par ailleurs soudés à la jauge et sont ensuite connectés par soudage à un pont d'extensométrie portable (Vishay Micro-Measurement, modèle P 3500) via un montage en quart de pont servant à effectuer l'acquisition dynamique de la résistance électrique. Un étalonnage permet d'établir qu'une variation d'environ 42,0 μV correspond à une micro-déformation (soit 1,0 $\mu\text{m}/\text{m}$). Afin de réaliser une acquisition de données à une fréquence plus importante (7 000 points enregistrés par seconde) que celle dont le pont est capable (10 points/sec), le logiciel Vic-Snap d'acquisition d'images est pour cela couplé à celui-ci via un boîtier « trigger ». Les valeurs mécaniques obtenues via ces essais (module élastique en traction, taux d'allongement...) sont comparées à celles déterminées par CIN (Corrélation d'Images Numériques).

2.7.2. Essais de nanoindentation

L'indentation de surfaces parfaitement polies consiste à faire pénétrer une pointe appelée indenteur dont la nature, la géométrie, et les propriétés mécaniques sont connues, au sein d'un matériau afin de déterminer deux de ses principales caractéristiques élasto-plastiques de surface. Grâce à cette technique, il est possible d'appliquer des charges de l'ordre du microNewton (μN) à quelques centaines de milliNewtons (mN) pour des profondeurs variant de quelques nanomètres à quelques micromètres. La courbe charge appliquée en fonction de la profondeur de pénétration (voir figure 2.9 (a), (b) et (c)) permet d'en déduire la dureté de pénétration H_{IT} (appelé par la suite dureté Martens), c'est-à-dire la résistance à la pénétration du poinçon (rapport de la charge maximale mesurée sur l'aire de l'empreinte de l'indent), et le module d'indentation E_{IT} établi à partir de la pente de la courbe de décharge d'après la théorie d'Oliver et Pharr ([Oliver, 1992], [Li, 2002], [Oliver, 2004]). Cette dernière n'est valable que sur des pointes de géométrie bien précises ; en l'occurrence, nous nous sommes limités à l'emploi d'une pointe Berkovich (nécessitant des épaisseurs supérieures à 200 nm) pyramidale à trois faces pour toute cette étude [Maciejak, 2007]. Les relations (Eq. 2-3) et (Eq. 2-4) permettent notamment d'accéder aux deux propriétés précédemment citées.

Les échantillons poli-miroir à indenter (dans notre cas, des systèmes époxy polymérisés et des nanocomposites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy ») sont disposés sur une platine en silice parfaitement plane au moyen d'un adhésif double-face très fin. Une fois bien positionné juste en-dessous de l'indenteur, une bague en Téflon descend jusqu'à établir un contact avec l'échantillon de manière à ajuster à partir de quelle position en z l'indent commencera théoriquement à indenter la surface du matériau. L'étape suivante va alors consister à piloter l'indentation soit en force, soit en pénétration avec la bague venant toujours en appui afin que l'échantillon reste complètement immobile tout au long de l'essai. L'appareil utilisé est un nanoindenteur de CSM Instruments appartenant à l'ISAE de Toulouse. La gamme de force s'étend de 0,1 à 500 mN (résolution de 0,04 μN), la profondeur maximale accessible est de 200 μm (résolution en profondeur de 0,04 nm).

$$H_{IT} = \frac{\text{Force maximale appliquée}}{\text{Aire de contact projetée}} = \frac{F_{\max}}{A_p(h_{c \max})} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

avec H_{IT} la dureté de pénétration (appelée dureté Martens) appliquée sur l'échantillon testé,

$A_p = A_0 \times h_c^2 + A_1 \times h_c + A_2 \times h_c^{0.5} + A_3 \times h_c^{0.25} + \dots$ l'aire de contact projetée,

h_c profondeur de contact et $A_p(h_{c \max})$ l'aire de contact projetée à profondeur et charge maximales,

F_{\max} la charge maximale appliquée par l'indent,

$$\frac{1}{E_r^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E_{IT}} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{Eq. 2-4}) \quad \text{avec } E_r^* = 0,5 \times \beta \times \frac{S}{\beta} \times \sqrt{\frac{\pi}{A_p(h_{c \max})}}$$

avec : ν le coefficient de Poisson du matériau (supposé égal à 0,30 pour tous les échantillons indentés),

ν_i le coefficient de Poisson de la pointe Berkovich en diamant (0,07),

E_i le module d'indentation de la pointe Berkovich en diamant (1 141 GPa),

E_{IT} le module d'indentation du matériau indenté,

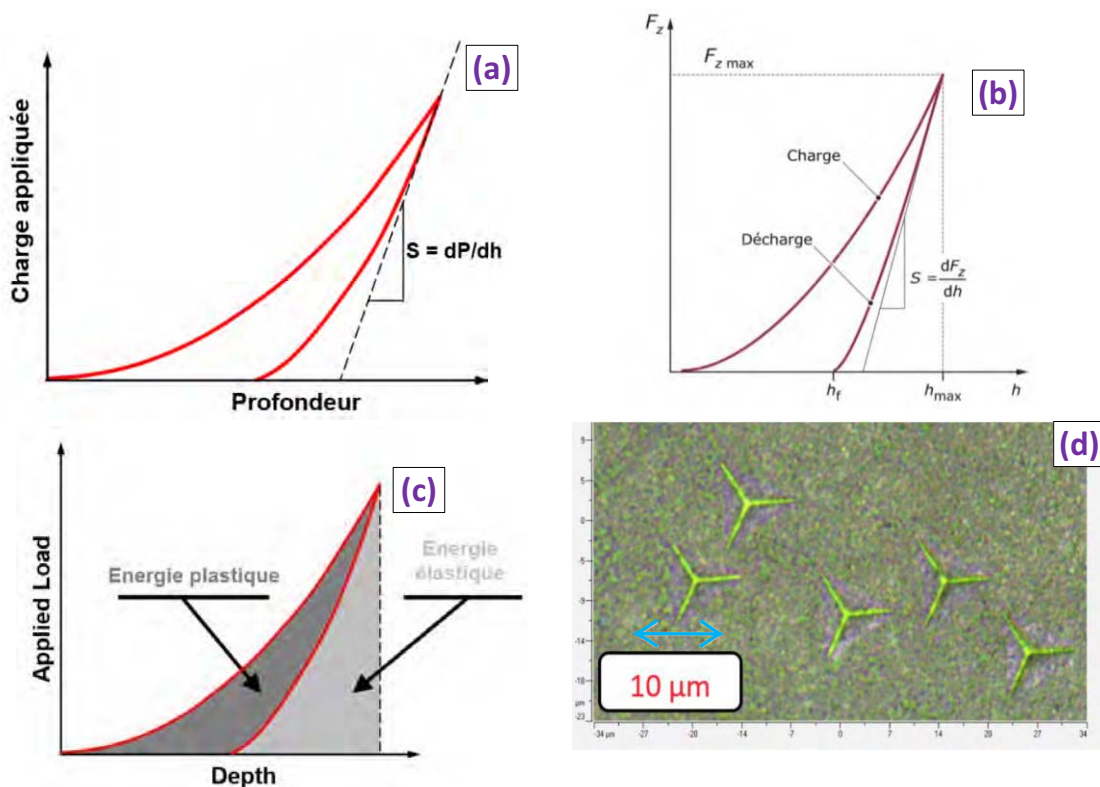
E_r^* le module d'indentation réduit déterminé,

$S = \frac{\partial F}{\partial h}$ la pente de la courbe de décharge,

β un paramètre de forme propre à la géométrie de l'indenteur

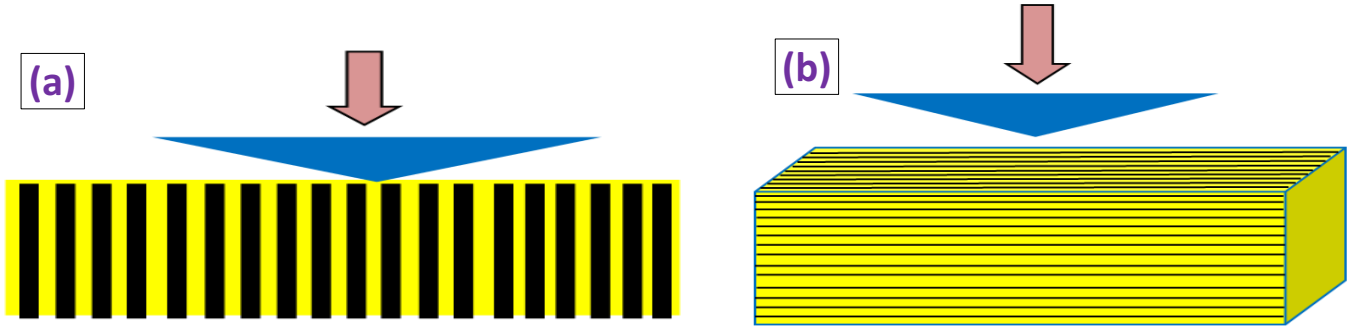
Nous avons fait le choix de travailler en pénétration avec une profondeur maximale à atteindre égale à 1,0 μm avec des vitesses de charge et de décharge de 800 mN/min : cette profondeur d'indentation est considérée « nano » car elle est inférieure à 1 μm . Les vitesses de charge et de décharge sont de 800 mN/min. Le diagramme de charge et de décharge est représenté sur la figure 2.1.

de dix
ite de
in des
t ainsi
moins
érifier
uteur
a face
it pas



gnés ;

Cette étude a été effectuée sur des faces voire des tranches systématiquement poli-miroir d'échantillons de systèmes époxy réticulés seuls et de nanocomposites « tapis de NTCs alignés / époxy » d'épaisseur homogène. Plusieurs matrices (ou séries) d'indents ont été effectuées sur chacune des faces et tranches de chacun des différents types d'échantillon, chaque matrice étant localisée sur des zones différentes. Au niveau des



L'effet de l'apport des NTCs a donc été réalisé de manière à la fois qualitative au moyen d'une superposition des courbes de charge-décharge des systèmes époxy et des nanocomposites, mais également quantitative via la comparaison des duretés et modules élastiques d'indentation moyens des différents types de matériaux préparés.

2.7.3. Caractérisation mécanique aux ultra-sons

La détermination des constantes d'élasticité d'un matériau selon cette méthode consiste à calculer les coefficients de l'équation de propagation d'une onde plane élastique à partir d'un ensemble convenablement choisi de mesures de vitesses dans des directions connues. La caractérisation des matériaux anisotropes par une méthode ultrasonore donne accès à la partie purement élastique de leur comportement [Roux, 1985]. En effet, les faibles déplacements mis en jeu par la propagation d'une onde ultrasonore ne modifient pas de manière irréversible la structure interne des matériaux. À partir de l'équation fondamentale de la dynamique (Eq. 2-5), de la relation déformations-déplacements (Eq. 2-6) et de la loi de Hooke généralisée (Eq. 2-7), il est possible d'établir une relation reliant le tenseur de rigidité et les déplacements lorsque les forces de volume sont négligées (Eq. 2-8):

$$\rho \times \frac{\partial^2 U_{i,t}}{\partial^2 t} = f_i + \sigma_{ij} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

$$\epsilon_{ij} = 0,5 \times [U_{i,j} + U_{j,i}] \quad (\text{Eq. 2-6})$$

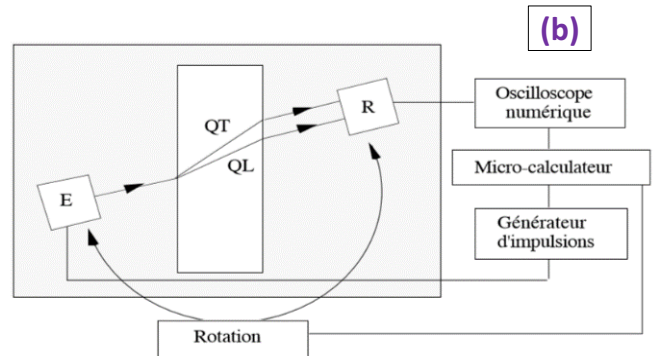
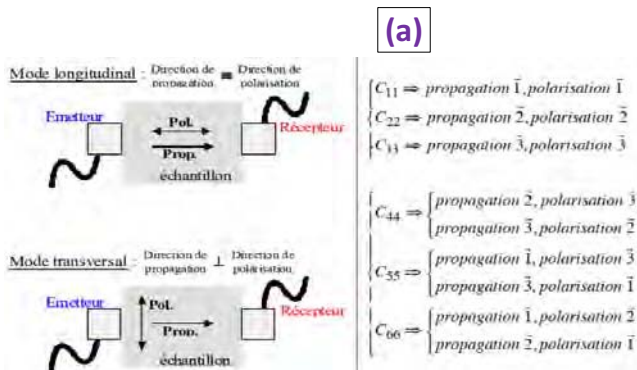
$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \times \epsilon_{kl} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

$$\rho \times U_{i,t} = C_{ijkl} \times 0,5 \times [U_{k,l} + U_{l,k}] \quad (\text{Eq. 2-8})$$

où ρ représente la masse volumique, U le déplacement, t le temps, f les forces surfaciques extérieures de volume, σ_{ij} la contrainte, ϵ la déformation et C le tenseur d'élasticité (tenseur d'ordre quatre).

En se limitant au cas de la symétrie orthotrope qui nous concerne directement (NTCs tous alignés dans une seule et même direction), le tenseur des rigidités comporte alors neuf constantes indépendantes et se présente sous la forme suivante (Eq. 2-9) en notation contractée sur deux indices :

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 2-9})$$



contrôlée entre deux transducteurs ultrasonores situés à une certaine distance de celui-ci (figure 2.11 (b)). Pour plus de détails, se référer au rapport technique de Jean-Marie Morvan de la plateforme de transfert de technologie CANOE (Centre Technologique Aquitain des Matériaux Avancés et des Composites) à Bordeaux [Morvan, 2014].

Une étude complémentaire à la compression statique de mini-piliers nanocomposites a été réalisée sur ces derniers au moyen du nanoindenteur à l'aide d'un plateau de compression comme dans la thèse de [Garcia, 2006]. Malheureusement, la présence de la bague en téflon, une cellule de force bien insuffisante (< 500 mN) ainsi qu'une grande difficulté à établir un contact plan n'a pas permis d'obtenir des courbes de charge-décharge correspondant à des paramètres mécaniques réalistes (module élastique au moins un ordre de grandeur plus faible que ce qui était attendu). C'est la raison pour laquelle la technique de caractérisation mécanique par ultra-sons, coûteuse mais d'une grande fiabilité et compatible avec des échantillons composites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy » a été employée. Nous avons pour cela fait appel à l'expertise en contrôle non-destructif de la plateforme CANOE (Centre Technologique Aquitain des Matériaux Avancés et des Composites, essais réalisés par Jean-Marie Morvan) située à Bordeaux.

Un premier échantillon de dimensions 15 x 15 mm (épaisseur proche de 2,0 mm) a été caractérisé, ce qui a conduit à établir des valeurs de constante d'élasticité et de module cohérentes mais aux intervalles de confiance très importants au regard des dimensions limitées de l'échantillon. Afin d'avoir des mesures bien plus fiables, deux autres nanocomposites 1D de plus grande dimensions (environ 80 x 45 mm) ont par la suite été caractérisés. Précisons que l'ensemble des mesures ont été réalisées au moyen de traducteurs ultrasonores de fréquence centrale systématiquement égale à 1,0 MHz.

2.8. Les techniques de mesure des propriétés thermiques

2.8.1. La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (ou IRTF)

Avant toute mesure des propriétés thermiques des matériaux nécessitant l'emploi de méthodes de type flash laser, il est indispensable de vérifier que les matériaux absorbent et ré-émettent la plus grande partie du signal. Un critère arbitraire et fréquemment reporté selon lequel une émissivité supérieure ou égale à 0,90 (assimilé à un corps gris) est suffisante pour pouvoir considérer l'échantillon comme émissif. Ainsi, la détermination du coefficient d'absorption sur les tapis de NTCs bruts de synthèse ou recuits ainsi que sur les systèmes époxy réticulés et les composites "tapis de NTCs alignés épais / époxy" s'avère nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier pour laquelle l'interaction matière-rayonnement engendre trois principaux types de phénomènes (en négligeant la diffusion): l'absorption, la transmission et la réflexion. Selon les deux premières lois de Kirchhoff à une température et une longueur d'onde données, la somme des coefficients spectraux directionnels d'absorption, de transmission et de réflexion sont égaux à l'unité (Eq. 2-10), et à l'équilibre thermique, le facteur d'absorption directionnel est égal à l'émissivité directionnelle (Eq. 2-11) ce qui signifie une ré-émission complète de l'énergie absorbée, pour chaque fréquence et dans chaque direction.

$$\alpha(T, \lambda) + \tau(T, \lambda) + \rho(T, \lambda) = 1 \quad (\text{Eq. 2-10})$$

$$\alpha(T, \lambda) = \epsilon(T, \lambda) \quad (\text{Eq. 2-11})$$

avec $\alpha(T, \lambda)$, $\tau(T, \lambda)$, $\rho(T, \lambda)$ les coefficients respectifs d'absorption, de transmission, de réflexion et $\epsilon(T, \lambda)$ l'émissivité.

Ainsi, en ayant accès aux spectres d'absorption et de réflexion d'un matériau homogène, on peut par soustraction estimer l'émissivité de celui-ci pour chaque longueur d'onde à une température donnée. Rappelons

que l'émissivité pouvant se définir comme le rapport entre l'énergie rayonnée par un matériau et l'énergie rayonnée par un corps noir à la même température, cette grandeur renseigne ainsi sur la capacité d'un matériau à émettre de l'énergie par rayonnement. Pour plus de renseignement ou de détails sur la technique de spectroscopie IR par transformée de Fourier, notamment concernant les méthodes d'obtention du spectre, se référer à Dalibart et al. [Dalibart, 2000].

Un spectromètre Vertex 70/70b (marque Bruker) a été utilisé à l'ICA Albi en transmission et en réflexion dans les domaines spectraux du moyen infra-rouge [$400 - 2\,500\text{ cm}^{-1}$], du proche infra-rouge [$5\,000 - 11\,000\text{ cm}^{-1}$] et une partie du visible [$10\,000 - 20\,000\text{ cm}^{-1}$] avec une résolution systématique de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Les mesures en transmission consistent à placer l'échantillon à caractériser dans un porte-échantillon dont le plan est orthogonal à la direction du rayonnement incident entre la source et le détecteur, lequel mesure la contribution au flux transmise à travers l'échantillon (aussi appelée transmittance, transmission spectrale apparente ou coefficient de transmission). Concernant les mesures de réflectance (ou réflectivité directionnelle hémisphérique totale) de l'échantillon considéré, le spectromètre IR est dans ce cas constitué d'une sphère intégrante constituée d'un revêtement hautement diffusant en Infragold permettant de générer de multiples réflexions sur les parois de la sphère et de générer ainsi une intégration de l'ensemble des composantes réfléchies regroupées en un flux total détecté en sortie de la sphère.

L'acquisition des spectres se fait à l'aide du logiciel OPUS version 7.0 (pas d'acquisition de $1,0\text{ cm}^{-1}$ en nombre d'onde). Pour toutes nos mesures, le spectre sans échantillon comportant les contributions de l'air ambiant (bandes d'absorption du dioxyde de carbone ($2\,300\text{ cm}^{-1}$) et de l'eau ($3\,100 - 3\,300\text{ cm}^{-1}$)) est pris comme référence (« background »), puis les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions sur tous les matériaux et le traitement des données consiste à soustraire le background sans omettre une correction éventuelle de la ligne de base. Notons que les échantillons de tapis de NTCs alignés secs ont été analysés de manière à vérifier le comportement très proche d'un corps noir déjà reporté dans la littérature [Yang, 2008].

L'acquisition des spectres se fait à l'aide du logiciel OPUS version 7.0 (pas d'acquisition de $1,0\text{ cm}^{-1}$ en nombre d'onde). Pour toutes nos mesures, le spectre sans échantillon est pris comme référence (appelé le « background », ce spectre « à blanc » sert à soustraire les bandes d'absorption caractéristiques du dioxyde de carbone ($2\,300\text{ cm}^{-1}$) et de l'eau présente dans l'atmosphère liquide ($3\,100 - 3\,300\text{ cm}^{-1}$) lors des traitements de post-acquisition), puis les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions sur les matériaux, sans omettre une correction éventuelle de la ligne de base.

2.8.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») est une technique d'analyse thermique mesurant les différences de flux de chaleur (en milliWatts) entre un échantillon à caractériser et un échantillon de référence inerte en fonction du temps et de la température. Dans le cas des polymères, elle permet de déterminer les transitions de phase telles que la température de transition vitreuse (T_g), les températures de fusion et de cristallisation ou les enthalpies de réaction. Les analyses sont toujours réalisées sous un balayage de gaz inerte afin d'éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, il est possible de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition [Grenet, 2010].

La DSC modulée (dite DSC-TM) en température a été employée, de façon à séparer la contribution dépendant de la température de celle dépendant de la cinétique thermique dans la réponse enthalpique de l'échantillon [Grenet, 2011]. Cette technique part du principe que la température ne varie plus de manière linéaire mais de façon périodiquement modulée; elle possède ainsi une amplitude A et une pulsation ω autour d'une

température θ_0 suivant la formule suivante: $\theta(t) = \theta_0 \times t + A \times \sin(\omega t)$. En-dehors des domaines de température où se produisent des événements endo- ou exothermiques, l'échantillon répond de façon linéaire aux sollicitations thermiques de l'appareil, c'est-à-dire qu'il accumule de la chaleur pendant la partie montante de l'oscillation et qu'il la restitue pendant la partie descendante. Les amplitudes respectives de modulation du flux et de la vitesse de chauffage (ou de refroidissement) sont alors constantes.

La chaleur absorbée ou dégagée par l'échantillon lors des événements thermiques vient s'ajouter de façon irréversible aux échanges réversibles imposés par les variations de température du four. Il y a ainsi une séparation des phénomènes liés à un changement de capacité thermique de ceux causés par des phénomènes cinétiques. Le flux de chaleur dégagé lors d'un essai dynamique en DSC est directement lié à la chaleur spécifique d'un échantillon comme le montre l'équation suivante (Eq. 2-12):

$$\frac{dQ}{dt} = m \times C_p \times \frac{dT}{dt} + f(T(^\circ\text{C}), t) \quad (\text{Eq. 2-12})$$

avec $f(T(^\circ\text{C}), t)$ un flux de chaleur associé à une transformation physique ou chimique

Rappelons que la chaleur spécifique massique (C_p) à pression constante (exprimée en J/g.K) est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'un Kelvin la température d'un gramme de matériau. La chaleur spécifique est directement associée à l'agitation moléculaire au sein des chaînes du squelette polymérique. Les valeurs et variations du C_p avec la température sont directement disponibles en DSC modulée, et en l'occurrence seule la composante réversible (liée au C_p et à la transition vitreuse) du signal global sera ici retenue pour la suite, et non la composante non réversible (liée à tous les événements thermiques exo- et endothermiques liés à des changements de phase tels que la réticulation, la fusion...). Avant chaque série de mesure de chaleur spécifique, deux calibrations successives sont effectuées à partir de deux matériaux dits de référence. Etant donné la gamme de température relativement limitée située entre -100 et 200 °C dans ces travaux, l'indium est choisi afin d'étalonner l'appareil ($T_{\text{Fus}}(\text{In}) \approx 156,6^\circ\text{C}$) et $\Delta H_{\text{Fus}}(\text{In}) = 28,45 \text{ J/g}$). La seconde calibration en chaleur spécifique est effectuée à partir de saphir ([Boyard, 2013], [Loubens, 2013]).

La DSC modulée est quasi-exclusivement utilisée afin de déterminer la composante réversible de la chaleur spécifique des différents systèmes époxy réticulés, des différents types de tapis de NTCs alignés ainsi que des nanocomposites « tapis de NTCs alignés/époxy » qui en découlent à une température donnée (tous fragmentés en petits morceaux). Elle sert également à estimer le degré d'avancement α des systèmes époxy seuls et présents au sein des nanocomposites chargés en NTC selon l'équation suivante (Eq. 2-13):

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H(t=0)}{\Delta H(t \text{ final})} \quad (\text{Eq. 2-13})$$

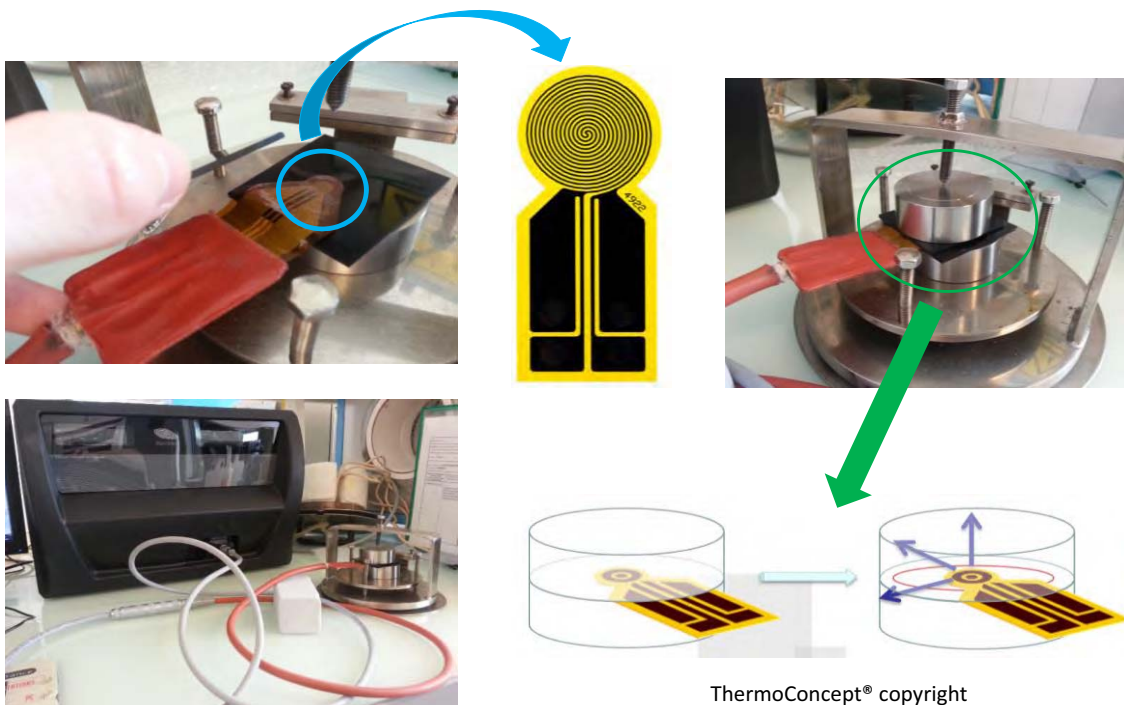
avec $\Delta H(t=0)$ l'enthalpie de la résine époxy initialement mélangée et $\Delta H(t \text{ final})$ l'enthalpie résiduelle de polymérisation (en J/g) ;

Deux principaux événements sont détectés au niveau des courbes dans le cas de systèmes époxy seuls ou constitués de NTCs: la transition vitreuse (matérialisée par un pic négatif du flux de chaleur, et par une augmentation brutale de la pente de la chaleur spécifique avec la température) et la réaction de réticulation de la résine manifestée par un pic exothermique si jamais l'avancement de la réaction est inférieur à 0,95.

L'appareil employé est une DSC Q100 (TA Instruments) appartenant conjointement à l'IUT de Génie Productique et Mécanique et au CRITT (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie) Mécanique et Composite. L'atmosphère imposée est constamment neutre (azote), la masse d'échantillon (contenue dans la capsule hermétique) à caractériser doit être inférieure à 20 mg (et si possible supérieure 5,0 mg), la vitesse de chauffe imposée est de 2,0 °C/min de - 90 jusqu'à 210 °C (précisons que le signal mesuré n'a de sens physique qu'entre - 80 et 200 °C) et la modulation en température est de $\pm 1,0$ °C toutes les 100 secondes.

2.8.3. La méthode « Hot Disk »

La technique du Hot Disk est l'une des techniques de mesure en régime transitoire les plus rapides et fiables permettant d'accéder à plusieurs caractéristiques thermiques telles que la diffusivité caractérisant l'aptitude à diffuser la chaleur en régime transitoire, la conductivité ainsi que la chaleur spécifique [Gustafsson, 1991], [Krapez, 2007]. La sonde de mesure, qui a la forme d'un disque, joue le double rôle de source de flux de chaleur et de capteur de température, d'où la désignation « hot disk ». L'expérience consiste alors à envoyer à travers les échantillons un pulse de puissance allant de quelques dizaines à centaines de milliWatts par l'intermédiaire de la sonde, laquelle mesure une variation de la résistivité du nickel qui est traduite en une variation de température. La variation temporelle en température permet alors d'estimer de manière indépendante les valeurs de diffusivité et de conductivité thermique. La puissance envoyée et la durée d'acquisition de la variation en température dépendent principalement du caractère conducteur ou isolant du matériau (plus celui-ci est conducteur, plus la puissance sera élevée et plus la durée sera faible). Si la conductivité λ et la diffusivité α sont obtenues par mesure, la chaleur spécifique du maté



Figure

de NTCs

Le capteur utilisé est visible sur la figure 2.12 ci-dessus, et la sonde circulaire est visible à l'extrémité du dispositif (entouré par le cercle de contour bleu). L'élément résistif est constitué d'une sonde en nickel (épaisseur de 10 μm) de rayon 3,189 mm en forme de circuit en double spirale, elle-même enrobée d'un film isolant en polyimide Kapton® (épaisseur de 25 à 30 μm). La sonde plane doit se trouver en contact avec deux pastilles cylindriques de nature et d'épaisseur absolument identiques, et de diamètres voisins. Ces deux pastilles correspondent au matériau à caractériser thermiquement.

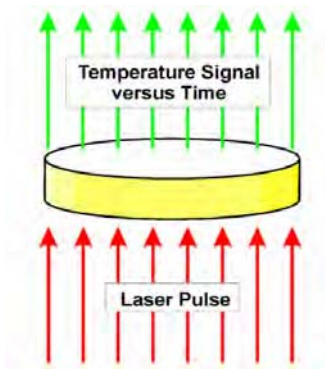
Deux types d'échantillons ont été caractérisés avec cette technique : les systèmes époxy réticulés seuls (matériau isotrope par nature) et quelques nanocomposites « NTCs alignés / époxy » (orientation orthotrope des NTCs alignés). L'échantillon est usiné sous forme de pastilles. L'épaisseur (quelques millimètres si le matériau a un caractère isolant, quelques centimètres s'il est conducteur) et le diamètre des pastilles (bords suffisamment éloignés de la sonde placée au centre de chaque échantillon) doivent être suffisamment importants pour respecter l'hypothèse de la source plane transitoire se propageant dans un milieu infini et isotrope.

Les pastilles cylindriques de matrices polymérisées ont des épaisseurs (au moins supérieures à 6,0 mm) et un diamètre (supérieurs à 30 mm) modulables permettant de répondre aux conditions imposées par la méthode Hot Disk. La durée d'acquisition choisie est de 40 secondes pour une puissance envoyée de 20 mW. Le nombre de points mesuré est toujours égal à 200. Les nanocomposites « tapis de NTCs alignés / époxy » poli-miroir (à géométrie parallélépipédique et de dimension latérale supérieure ou égale à 30 mm) ont des épaisseurs limitées (inférieures à 3,0-3,5 mm), mais également un caractère conducteur existant uniquement dans la direction longitudinale à l'axe principal des NTCs. Les essais effectués sur ces matériaux ont nécessité une durée d'essai de 20 secondes, une puissance envoyée plus conséquente de 200 mW, ainsi que l'emploi d'un post-traitement basé sur une méthode inverse bayésienne à même de déterminer avec pertinence la conductivité thermique de ces nanocomposites 1D. Celle-ci a été réalisée en collaboration avec le professeur Olivier Fudym (laboratoire RAPSODEE, Ecoles des Mines d'Albi-Carmaux) et sera explicitée au chapitre 5. L'appareil utilisé est un TPS 2 500 S (fabricant Hot Disk AB, société ThermoConcept) permettant de mesurer des diffusivités et des conductivités thermiques sur des gammes allant respectivement de 0,1 à 100 mm^2/sec et de 0,005 à 500 W/m.K , avec des précisions respectives de ± 2 et ± 5 %. L'intégralité des mesures ont été réalisées à température ambiante (entre 20 et 25 °C) au laboratoire RAPSODEE (Ecole des Mines d'Albi-Carmaux).

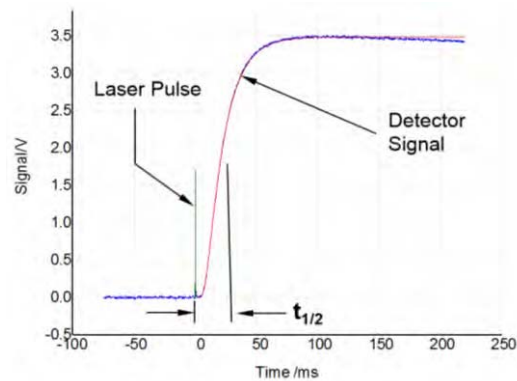
Par ailleurs les paramètres thermiques des tapis de NTCs secs (bruts ou traités thermiquement) pourraient théoriquement être obtenus via cette méthode, mais plusieurs difficultés nous ont conduits à y renoncer. Parmi celles-ci, la variation relativement importante en épaisseur entre les deux parallélépipèdes rectangles disposés de part et d'autre de la sonde, la pression mécanique nécessaire au contact de ceux-ci (qui aurait en partie écrasé les tapis et obligé à un emploi unique et sacrificiel), ainsi qu'un état de surface des tapis non optimal (même à la base) comparé à un état poli-miroir. Le caractère poreux du matériau peut également poser problème quant à la justesse de la mesure.

2.8.4. La méthode flash laser en face arrière

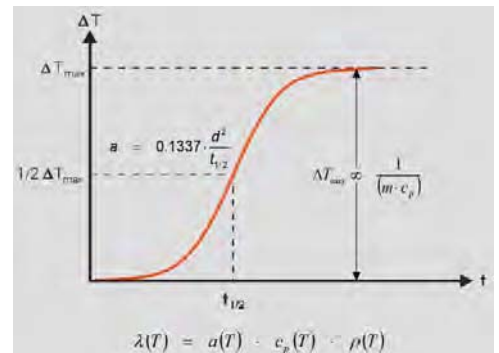
La technique de flash laser en face arrière permet d'estimer la diffusivité thermique d'un matériau d'épaisseur connue sans qu'aucun contact ne soit nécessaire entre le détecteur et l'échantillon [Hay, 2004], [Degiovanni, 1986]. Elle consiste à soumettre la face avant d'un échantillon plan et d'épaisseur homogène à un flux de chaleur impulsif (unidirectionnel de courte durée et de forte intensité) de plusieurs Joules à l'aide d'un laser ou d'une lampe, puis à mesurer l'évolution temporelle de l'élévation de température en face arrière au moyen de



(a)



(b)



cryogénique (azote liquide) qui absorbe les photons infra-rouge dans la gamme de détection $[0,8 - 25 \mu\text{m}]$ et génère des porteurs de charge, ce qui a pour effet de créer un photocourant dans le matériau lequel peut facilement être relié à une température. Dans le cas des quelques mesures réalisées à des températures inférieures à l'ambiante,

il est également nécessaire de connecter un réservoir d'azote de façon à ce que l'enceinte entourant l'échantillon puisse être régulée du mieux possible en température.

Des échantillons de géométrie carrée ont été préparés (dimensions 10 x 10 mm) en raison de la facilité d'usinage offerte comparativement à celle qu'imposent des pastilles cylindriques. Les échantillons de tapis de NTCs alignés et les composites sont choisis de telle façon à avoir une épaisseur la plus homogène possible ainsi qu'une surface la plus lisse possible. Une fois l'échantillon installé au sein du porte-échantillon en carbure de silicium, celui-ci doit systématiquement être recouvert de son couvercle de façon à ne laisser qu'une ouverture circulaire centrale de diamètre 5,0 mm. Pour être valable, la mesure doit impliquer une absorption totale de l'énergie générée par la pulse laser au niveau de la surface de l'échantillon. En termes de valeurs absolues, les valeurs d'épaisseur de tous les matériaux préparés pour ces mesures s'étendent de 1,0 à 5,0 mm, lesquelles correspondent à celle requise pour une gamme de diffusivité thermique comprise entre 1 et 1 200 mm²/sec.

Le programme d'analyse consiste en l'application de trois tirs laser à une température donnée (à +/- 0,5 °C). L'échantillon est tout d'abord stabilisé à la température souhaitée, le laser effectue les pulses (espacés de deux minutes le temps de stabiliser en température) et les données sont enregistrées pour chacun d'eux. L'augmentation de température résultante en face arrière de l'échantillon est assez faible (entre 0,5 et 2,0 °C), c'est la raison pour laquelle elle est amplifiée. Suivant l'épaisseur et l'état des échantillons (brut ou recuit), les tapis de NTCs alignés subissent un pulse laser allant de 100 à 800 msec en face arrière, tandis que les nanocomposites 1D « NTCs alignés/époxy » subissent un pulse laser situé dans la gamme {500 – 4 000 msec} en face arrière. Afin d'éviter d'endommager les échantillons, seulement 10 % du signal est transmis dans le cas des tapis de NTCs alignés et 25 % pour les nanocomposites « NTCs alignés/époxy » (tension d'excitation du pulse laser constante de 1 538 V). Le gain d'amplification du signal mesuré en face arrière est variable (de 2 à des valeurs supérieures à 30). La durée caractéristique $t_{1/2}$ (correspondant à la demi-amplitude ou demi-pulse en température (ou en tension) à partir du moment t_0 auquel le flash laser est envoyé), est déterminée à partir des courbes de la figure 2.13 en faisant correspondre par le biais d'un « fit » chacune des courbes du pulse laser (celle envoyée en face avant de l'échantillon à caractériser et celle détectée en face arrière) au modèle de « Cape-Lehman + correction pulse » [Cape, 1963].

La plupart des mesures sont effectuées à température ambiante sur chacune des faces de chaque échantillon, mais quelques acquisitions en température allant de - 100 à 100 °C ont également été effectuées (trois flash laser espacés d'au moins deux minutes par température avec un balayage tous les 25,0 °C) afin de déterminer l'évolution des propriétés thermiques avec la température. L'imprécision et la répétabilité des mesures sont respectivement estimées à $\pm 3,0$ et $\pm 2,0$ % pour la diffusivité thermique d'après le constructeur.

Références bibliographiques n°2:

- [Audoin, 1996] : Audoin B. et Roux J., "An innovative application of the Hilbert transform to time delay estimation of overlapped ultrasonic echoes", *Ultrasonics*, 34, 25-33, 1996
- [Barbillat, 1999] : Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhay, Paul Dhamelincourt, François Fillaux, « Spectrométrie Raman », *Techniques de l'Ingénieur*, p2865, 1999
- [Beyssac, 2002] : Olivier Beyssac, Jean-Noël Rouzaud, Bruno Goffe, Fabrice Brunet, Christian Chopin, « Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study », *Contribution to Mineralogy and Petrology* (2002) 143: 19–31
- [Boyard, 2013] : Nicolas Boyard, « Propriétés thermophysiques des polymères et composites - Retrait et cinétiques de transformation (1) », cours de l'école thématique TCOP (« Transferts thermiques dans les matériaux composites à matrice organique et leurs procédés de mise en forme ») du CNRS, 24 –28 juin 2013, Piriac-sur-Mer
- [Brouwer, 1988] : L. D. Brouwer, W. Muller-Markgraf and J. Troe, « Thermal decomposition of toluene: a comparison of thermal and laser-photochemical activation experiments », *The Journal of Physical Chemistry*, 92, 17, 4905-4914, 1988
- [Budnik, 1997] : Christian Budnik, « Essais non destructifs - Contrôle par ultrasons », *Techniques de l'Ingénieur*, am5407, 10/10/1997
- [Cape, 1963] : Cape I.A., Lehmann G.W., « Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity », *Journal of Applied Physics*, 34, 7, 1909-1913, 1963
- [Castro, 2009] : Thèse Célia Castro, « Mécanisme de croissance de nanotubes de carbones alignés: relation catalyseur-nanotube », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2009
- [Castro, 2010]: Castro C., Pinault M., Coste-Leconte S., D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, "Dynamics of catalyst particles formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition", *Carbon* 48, 13, 3807-3816, 2010
- [Castro, 2013] : Célia Castro, Mathieu Pinault, Dominique Porterat, Cécile Reynaud, Martine Mayne-L'Hermite, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, Volume 61, Pages 585–594, 2013
- [Cherfaoui, 2006] : Mohammed Cherfaoui, « Essais non destructifs », *Techniques de l'ingénieur*, bm6450, 10/07/2006
- [Choi, 2013] : Young Chul Choi, Kyoung-In Min and Mun Seok Jeong, « Novel Method of Evaluating the Purity of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy », *Journal of Nanomaterials*, 2013
- [Dalibart, 2000] : Michel Dalibart, Laurent Servant, « Spectroscopie dans l'infrarouge », *Techniques de l'Ingénieur*, p2845, 10/12/2000
- [Debski, 2014] : Thèse de doctorat de Nicolas Debski, « Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés : élaboration et propriétés », Université Paris-Sud (école doctorale n°470), 2014
- [Decultot, 2009] : Thèse de doctorat de Nicolas Decultot Nicolas, « Formage incrémental de tôle d'aluminium : étude du procédé à l'aide de la mesure de champs et identification de modèles de comportement », Université Paul Sabatier, Toulouse 3, 10/12/2009
- [Degiovanni, 1986] : A. Degiovanni, M. Laurent, « Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique pour la méthode « flash », *Revue de physique appliquée*, 21, 229-237, 1986
- [Delmas, 2012] : [Delmas, 2012] : M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud and M. Mayne-L'Hermite, « Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates », *Nanotechnology* 23, 105604, 2012
- [Ferrari, 2000] : A.C. Ferrari and J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Physical Review B*, 61, 20, 14 095-14 107, 2000

- [Garcia, 2006] : Thesis Enrique J. Garcia, « Characterization of composites with aligned carbon nanotube CNTs as reinforcement », University of Saragossa, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2006
- [Grenet, 2010]: Jean Grenet, Bernard Legendre, “Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)”, Techniques de l’ingénieur, p1205, 10/12/2010
- [Grenet, 2011]: Jean Grenet, Bernard Legendre, “Analyse calorimétrique différentielle à balayage à température module (DSC-TM)”, Techniques de l’ingénieur, p1206, 10/12/2010
- [Gustafsson, 1991]: [41] Gustafsson S., « Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials ». Review of Scientific Instruments. 1991 ; 62, 2, p. 797-804
- [Hay, 2004] : Bruno Hay, Jean-Rémy Filtz, Jean-Christophe Batsale, « Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash », Techniques de l’Ingénieur, référence r2955, 10/03/2004
- [Huard, 2014] : Mickael Huard, Florent Roussel, Stéphan Rouzière, Stéphanie Patel, Mathieu Pinault, Martine Mayne-L’Hermite, Pascale Launois, « Vertically Aligned Carbon Nanotube-Based Composite: Elaboration and Monitoring of the Nanotubes Alignment », Journal of Applied Polymer, 131, 1, 39730, 2014
- [Jawhari, 1995] : T. Jawhari, A. Roid and J. Casado, « Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials », Carbon, 33, 11, 1561-1565, 1995
- [Krapez, 2007]: Jean-Claude Krapez, “Mesure de l'effusivité thermique - Méthodes par contact”, Techniques de l’Ingénieur, référence R2958, 2007
- [Loubens, 2013] : Jacques Loubens, « Calorimétrie différentielle à balayage », cours de l’école thématique TCOP (« Transferts thermiques dans les matériaux composites à matrice organique et leurs procédés de mise en forme ») du CNRS, 24 –28 juin 2013, Piriac-sur-Mer
- [Li, 2002] : Xiaodong Li, Bharat Bhushan, « A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications », Materials Characterization 48, 11–36, 2002
- [Maciejak, 2007] : Olek Maciejak, Pascal Auber, « Mesure de dureté par nano-indentation », Techniques de l’Ingénieur, nm7200, 10/10/2007
- [Morvan, 2014] : Jean-Marie Morvan, « Caractérisation ultrasonore de composites renforcés par tapis NTC » rapport technique interne, 18/06/2014
- [Njionhou Kepnang, 2011] : Thèse de doctorat d’Alvine Njionhou Kepnang, « Contribution à l’étude des variabilités des propriétés des stratifiés fabriqués par infusion de résine liquide », Université de Toulouse, 08 Avril 2011
- [Orteu, 2002] : Jean-José Orteu, « Mesures 3D de forme et de déformations par stéréovision », Techniques de l’ingénieur, bm7015, 10/04/2002
- [Oliver, 1992] : Oliver W.C., Pharr G.M., « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », Journal of Materials Research, 7, 6, 1564-1583, 1992
- [Oliver, 2004] : W.C. Oliver, G.M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology », Journal of Material Research, 19, 1, 2004
- [Parker, 1961] : Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P. et Abbot G.L., « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity », Journal of Applied Physics, 32, 9, 1679-1684, 1961
- [Patel, 2013]: S. Patel, Y. Magga, L. Belkady, E. Hibert, D. Porterat, P. Boulanger, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, “Development and optimization of a secure injection CVD process to grow aligned carbon nanotubes on large substrates”, Journal of Physics: Conference Series 429, 2013

- [Pinault, 2004]: M. Pinault M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J.N. Rouzaud, C. Clinard, "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects", *Diamond and Related Materials* 13, 1266–1269, 2004
- [Pinault, 2005a]: M. Pinault; M. Mayne-L'Hermite; C. Reynaud; V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, « Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD », *Carbon*, 43, 14, 2968-2976, 2005
- [Pinault, 2005b]: M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers.," *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2394-8, 2005.
- [Pinault, 2005c] : Thèse Mathieu Pinault, « Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosols : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2005
- [Pottier, 2010] : Thèse de Thomas Pottier, « Identification paramétrique par recalage de modèles éléments finis couplée à des mesures de champs cinématiques et thermiques », Université de Savoie, 19/10/2010
- [Quéré, 2003] : David Quéré, « Lois du mouillage et de l'imprégnation », *Techniques de l'Ingénieur*, j2140, 10/03/2003
- [Roussel, 2012] : Thèse Florent Roussel, « Elaboration et étude des propriétés électriques d'un matériau composite nanotubes de carbone alignés/époxy », Ecole Polytechnique, 2012
- [Roux, 1985] : Roux J., Hosten B., Castagnède B., Deschamps M., "Caractérisation mécanique des solides par spectro-interférométrie ultrasonore", *Revue de physique appliquée*, 20, 351-358, 1985
- [Sadezki, 2005] : A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information », *Carbon*, 43, 8, 1731–1742, 2005
- [Tuinstra, 1970] : F. Tuinstra and J. L. Koenig, « Raman Spectrum of Graphite », *The Journal of Chemical Physics*, 53, 1 126-1 130 (1970)
- [Turnbull, 1967] : A. G. Turnbull, "Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 20, pp. 2059-2067, 1967
- [Yang, 2008] : Zu-Po Yang, Lijie Ci, James A. Bur, Shawn-Yu Lin and Pulickel M. Ajayan, « Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array », *Nano Letters*, 8, 2 446-451, 2008

Chapitre 3 : Synthèse de tapis de NTCs alignés et caractérisations physico-chimiques

Ce chapitre concerne la synthèse de tapis de nanotubes de carbone (NTCs) verticalement alignés qui constituent les briques élémentaires de matériaux composites 1D à matrice organique. La démarche adoptée a été de préparer d'une part des tapis de tailles différentes et d'autre part un nombre conséquent de tapis afin d'obtenir in fine un nombre de composites suffisant pour assurer par la suite une bonne statistique au niveau de la mesure des propriétés. Pour cela le choix a été fait d'utiliser pour la synthèse un équipement de CVD de grandes dimensions.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de CVD d'aérosol développée au sein du LEDNA (CEA-IRAMIS) qui permet de synthétiser en une seule étape des tapis de NTCs alignés d'épaisseur contrôlée [Pinault, 2005c] et dont le diamètre des NTCs peut varier [Castro, 2013]. Compte-tenu des étapes ultérieures d'usinage des matériaux composites générant une diminution en épaisseur du matériau final, l'épaisseur minimale des tapis (à savoir la longueur des nanotubes) requise doit être imposée, et nous l'avons fixée à 1,5 mm de façon à aboutir à des matériaux composites d'épaisseur minimale de l'ordre du millimètre après amincissement et polissage miroir des deux faces. Ces conditions sont appliquées dans le cas de petits tapis de dimensions 15 x 15 mm, tandis que pour des grands (dimensions 120 x 50 mm) et des très grands tapis (250 x 50 mm), les épaisseurs minimales requises en tout point de la surface de ceux-ci sont respectivement de 2,5 et 3,0 mm de façon à élaborer des nanocomposites 1D d'épaisseur au moins égale à 2,0 mm. La longueur des NTCs est principalement contrôlée par la durée de synthèse [Pinault, 2005b] alors que l'homogénéité en épaisseur des tapis est fortement dépendante de la température au sein du réacteur, de la nature et du débit du gaz porteur ainsi que de la concentration en ferrocène dans l'aérosol [Castro, 2010], [Castro, 2013].

Dans ce contexte, l'objectif a été d'ajuster le procédé de manière à obtenir un nombre de tapis de nanotubes alignés conséquent dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 1,5 mm tout en faisant varier le diamètre externe moyen des NTCs. Dans cette étude l'approche adoptée sera d'atteindre deux valeurs moyennes égales ou proches de 50 et 25 nanomètres, les échantillons correspondant seront désignés dans la suite du manuscrit par les abréviations respectives VACNT-50 et VACNT-25. Les conditions expérimentales permettant cette modification du diamètre externe des NTCs ont été développées auparavant sur des tapis de NTCs de faibles dimensions et épaisseurs obtenus au sein d'un dispositif CVD de petite taille [Castro, 2013]. Dans ce chapitre, nous avons cherché à transférer et ajuster ces conditions pour des synthèses réalisées dans un équipement de CVD de plus grande dimension. Les différents tapis de NTCs obtenus ont ensuite été caractérisés en utilisant des techniques d'analyse complémentaires afin de déterminer l'épaisseur des tapis, la distribution en diamètre externe, la composition chimique et la structure cristalline. Trois caractéristiques sont particulièrement étudiées ici dans l'optique d'étudier l'effet de chacune sur les propriétés mécaniques et thermiques des tapis de VACNT et des nanocomposites 1D « tapis de VACNT/matrice organique » en découlant (voir chapitre 5) : le diamètre externe moyen des NTCs des tapis, la teneur volumique en NTCs de ceux-ci et leur structure cristalline.

Le présent chapitre comporte deux parties. La première est dédiée aux différentes synthèses effectuées en mettant principalement l'accent sur l'épaisseur minimale des tapis de NTCs (égale à 1,5 mm) en tant que principal critère de sélection de ceux-ci pour les étapes ultérieures d'élaboration de nanocomposites 1D et d'étude de leurs propriétés. Cette étape va ainsi conduire à choisir les principales familles de tapis de NTCs alignés épais, en détaillant en particulier les ajustements techniques et les paramètres de synthèse ayant permis de les préparer. La seconde partie concerne la caractérisation physico-chimique des différents tapis de NTCs alignés sur le plan morphologique et structural. Les principales caractéristiques des différents types d'échantillons (appelés VACNT-50 et VACNT-25) seront déterminées, à savoir notamment leur vitesse de croissance moyenne, le diamètre externe moyen des NTCs, la teneur en fer, l'espace inter-tube moyen, la masse volumique des tapis et des NTCs les constituant, la teneur volumique moyenne en NTCs et la densité surfacique en nombre de NTCs.

3.1. Synthèse des tapis de NTCs verticalement alignés

Les tapis de NTC alignés sont synthétisés par CVD d'aérosol dans le dispositif de grande dimension en configuration horizontale dont dispose le CEA-LEDNA (cf. chapitre 2, section 2.1.). Dans un premier temps, un travail d'optimisation technique a été nécessaire afin de répondre à l'objectif de synthèse d'un grand nombre de petits tapis de nanotubes alignés (ou d'une surface la plus étendue possible s'il s'agit de tapis de grandes dimensions) qui est indispensable pour l'étape de fabrication ultérieure des matériaux composites.

Ensuite, nous avons cherché à établir puis à maximiser la zone dans le réacteur permettant d'aboutir à des tapis dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 1,5 mm et dont la quantité est suffisante pour accéder à une statistique correcte concernant la mesure des propriétés des matériaux composites. En effet, l'épaisseur des matériaux composites à matrice organique préparés à partir des tapis de NTC alignés et requise pour les mesures de propriétés est de 1,0 mm, mais une étape d'usinage de ces matériaux est indispensable ; or celle-ci conduit à un abaissement significatif de l'épaisseur, c'est pourquoi il est nécessaire de préparer des tapis dont l'épaisseur est bien au moins égale à 1,5 mm. Lors de cette étape, nous avons notamment ajusté les conditions de synthèse pour faire varier le diamètre externe des nanotubes et obtenir ainsi deux lots dont le diamètre moyen est différent tout en respectant les contraintes évoquées ci-dessus, à savoir une zone de croissance la plus étendue possible et permettant d'obtenir des tapis dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 1,5 mm. L'homogénéité en épaisseur pour chacun des tapis individuels de faibles dimensions est également souhaitable, mais pas indispensable à partir du moment où la zone des tapis au niveau de laquelle les NTCs s'avèrent les plus courts possède une épaisseur au moins égale à celle requise.

3.1.1. Optimisation de la configuration du dispositif de CVD

Afin de synthétiser des tapis de NTCs épais ($\geq 1,5$ mm) en quantité suffisante (ou de surface suffisamment étendue), la présente étude a principalement consisté à utiliser le dispositif de CVD de grande dimension du CEA-LEDNA et à augmenter les durées de synthèse de manière analogue aux travaux de Pinault et al. et de Castro et al., étant donné que l'épaisseur des tapis est principalement contrôlée par la durée de synthèse [Pinault, 2005c], [Castro, 2009]. En effet, jusqu'au démarrage de mes travaux de thèse, le LEDNA avait synthétisé des tapis de NTC dont les dimensions pouvaient atteindre 5×10 cm², mais dont les épaisseurs étaient le plus souvent inférieures ou égales à 1,0 mm [Roussel, 2012], ce qui correspondait à des durées de synthèse n'excédant pas 45 à 75 min. De plus, dans le cas du dispositif de CVD de grande dimension, les synthèses ont été effectuées sur différents substrats plans (silicium, quartz, ...) ou fibreux (tissus de fibres de carbone) en utilisant un porte substrat en acier inoxydable plan sans encoche.

Compte tenu de cela, la démarche a été tout d'abord de sélectionner le type de substrats sur lesquels les synthèses seront réalisées, puis à optimiser la configuration du dispositif CVD pour ces synthèses dont les durées excéderont 75 min.

i) Choix des substrats utilisés pour la croissance des tapis NTC alignés

Notre choix s'est porté sur des substrats en quartz de différentes dimensions (15 x 15 mm, 120 x 50 mm, 250 x 50 mm) et d'épaisseur 1,0 mm de manière à être compatibles avec les dimensions du réacteur de synthèse et du four de grande dimension du LEDNA (voir chapitre 2, section 2.1.). En effet, ces substrats sont suffisamment robustes pour être manipulés aisément et la croissance de tapis de NTC a été largement démontrée par le passé sur de tels substrats [Pinault, 2005c], [Castro, 2009], [Roussel, 2012]. La variété des dimensions choisies pour ces

substrats se justifie par les besoins en termes de surface de matériaux composites accessible pour la mesure de certaines propriétés.

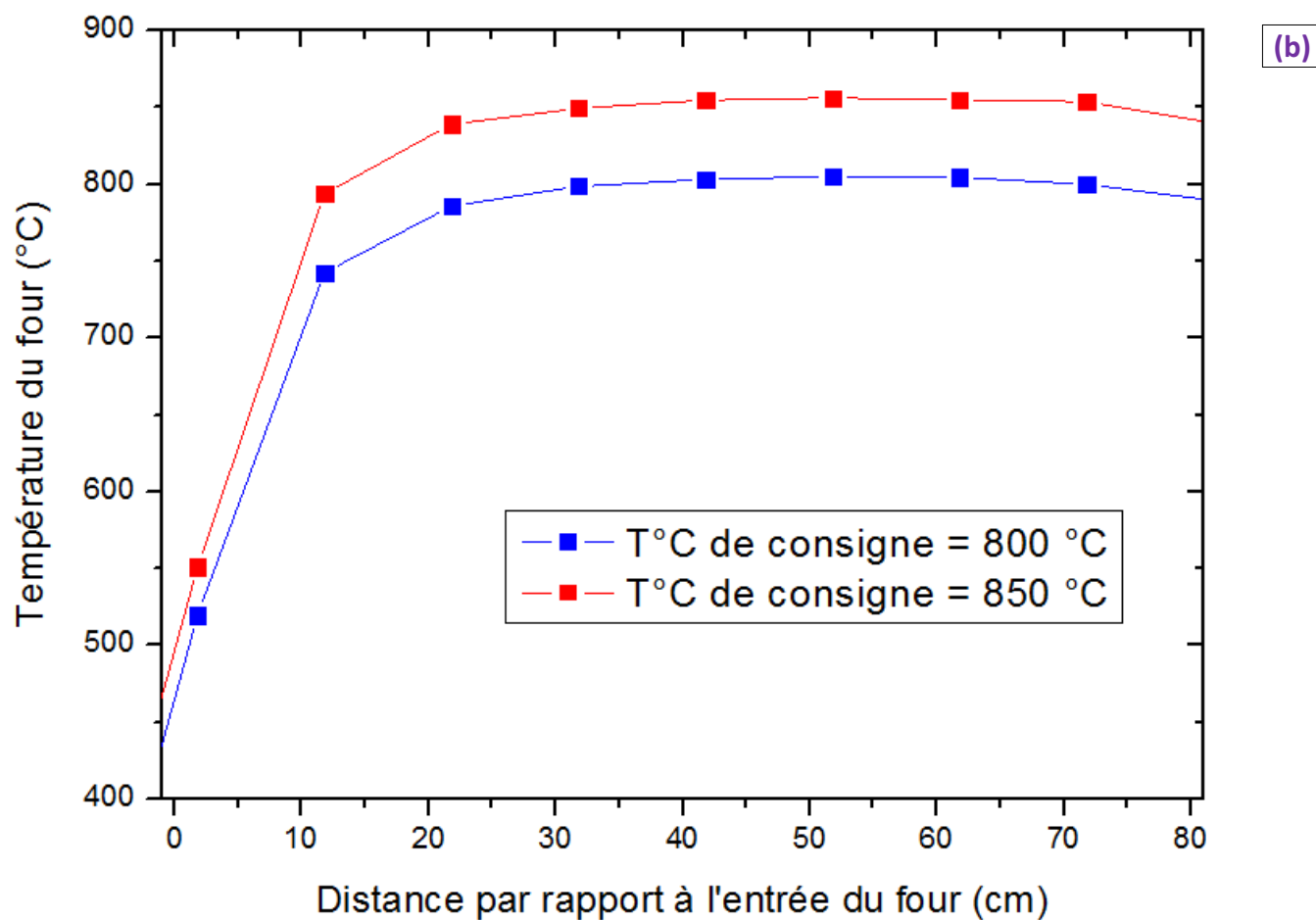
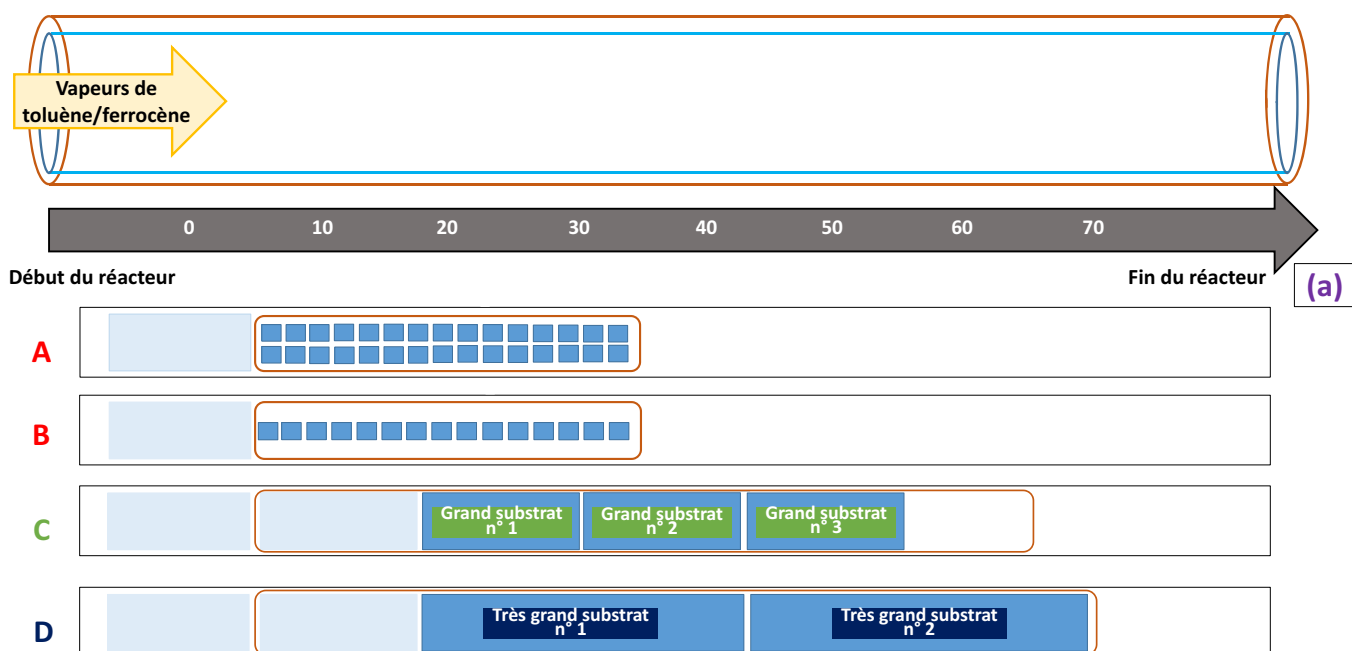
Dans le cas du présent travail, notre objectif étant de préparer des tapis de NTC suffisamment épais, il a été tout d'abord nécessaire de vérifier la viabilité de la configuration du dispositif CVD de grande dimension et en particulier du porte-substrat utilisé jusqu'alors.

ii) Optimisation du dispositif expérimental de CVD

Pour la phase d'optimisation du dispositif expérimental de CVD, nous avons choisi des conditions expérimentales de synthèse déjà éprouvées au LEDNA, à savoir celles qui ont été notamment utilisées dans le travail de thèse de Florent Roussel [Roussel, 2012] et qui étaient issues des mises au point précédentes [Pinault, 2005c], [Castro, 2009]. Ces conditions expérimentales, conduisant à l'obtention de tapis de NTC alignés dont le diamètre moyen est de l'ordre de 50 nm, sont résumées ci-dessous :

- température de synthèse de 850 °C ;
- solution de précurseurs catalytique (ferrocène) et carboné (toluène) : concentration totale en ferrocène dissout dans du toluène égale à 2,5 % en masse ;
- débit de précurseur liquide : 1,0 g/min ;
- flux de gaz porteur (Ar) : 3,0 Ln/min ;
- durées comprises entre 90 et 250 minutes.

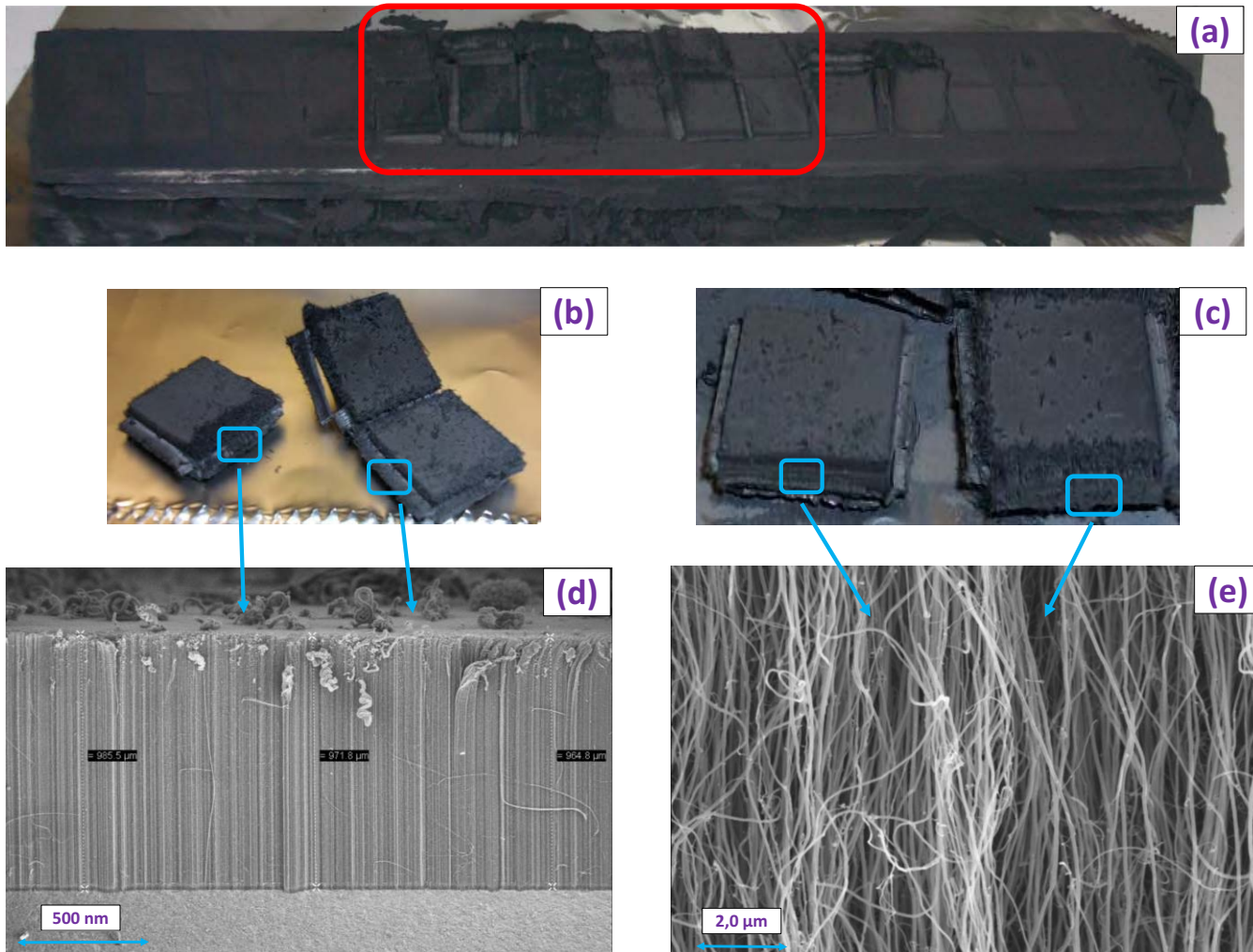
Ainsi, les premières synthèses ont été réalisées sur des substrats de 15 x 15 mm associés deux à deux en contact, chaque paire étant soit accolée, soit positionnée à environ 2,0 mm d'intervalle environ de la précédente et de la suivante sur un porte-substrat plan en acier et sans encoche. Les premiers résultats, pour une synthèse réalisée pendant 90 min, mettent en évidence que certains substrats recouverts de NTC alignés se sont déplacés voire complètement soulevés lors des synthèses CVD. Cela est dû au fait qu'une croissance de NTC a également lieu sur les bords des substrats accolés mais également sous certains d'entre eux pour ces durées de synthèses importantes. Cela signifie que les précurseurs catalytiques et carbonés diffusent sous les substrats et génèrent ainsi une croissance de NTC qui, pour des durées de synthèse importantes, atteignent des épaisseurs à même de provoquer un soulèvement de petits substrats. La tendance reste d'ailleurs inchangée que les substrats soient tous en contact les uns avec les autres ou légèrement espacés. Afin de mieux maîtriser la croissance de ces tapis épais et de permettre que celle-ci ait uniquement lieu sur la face supérieure des substrats, le porte-échantillon a été modifié. Des « encoches » à base rectangulaire de dimensions 34 x 17 mm et de 1,0 mm de profondeur ont été usinées en surface du porte-échantillon en acier inoxydable. Chacune des encoches peut ainsi contenir deux substrats carrés de dimensions 15 x 15 mm avec suffisamment de jeu et d'espace pour permettre l'installation des substrats avant synthèse et la collecte de ces derniers après synthèse. La profondeur des encoches est identique à celle des substrats de façon à ce que la surface de ceux-ci soit au même niveau que celle du porte-échantillon, limitant ainsi les phénomènes de turbulence du flux de précurseur. La figure 3.1 ci-dessous représente la géométrie du porte substrat à encoche avec la configuration A décrite ci-dessous à la figure 3.1 (a) ; le porte-substrat est positionné dans le réacteur de synthèse lui-même placé au sein du four de 1,0 m de long. En dessous de ce schéma est superposé le profil thermique de température le long du four, afin de pouvoir discuter par la suite des zones de croissance retenues permettant de produire des échantillons dont l'épaisseur des tapis est supérieure ou égale à 1,5 mm au regard de la température atteinte dans ces zones.



- substrats sont déposés sur deux grands porte-substrats plans consécutifs sans emboîtement), la position des différents substrats par rapport à l'entrée du four ainsi que les types de tapis (induits par les conditions expérimentales) ;
- (b) Profils thermiques respectifs superposés à des températures consignes de 800 et de 850 °C au sein du four de CVD.

Les deux schémas de la figure sont indexés suivant un axe identique correspondant à la distance par rapport à l'entrée du four ($X = 0$ cm) au niveau duquel les précurseurs vaporisés pénètrent, par conséquent les positions des substrats présentés à la figure 3.1 (a) représentent les positions réelles au sein du four.

Si l'on définit la zone isotherme comme étant la zone à laquelle les températures de consigne de 800 et de 850 °C sont effectives à plus ou moins 10 °C, les profils thermiques de la figure 3.1. (a) indiquent qu'elle est comprise dans la gamme {23,0 – 81,0 cm} à partir de l'entrée du four. Cela confirme ce que Patel et al. avait auparavant établi sur ce même grand four, à savoir une étendue de la zone isotherme d'environ 60 cm de long [Patel, 2012].



fait du contact effectif des NTCs « horizontalement » alignés avec à la fois le bord latéral de l'encoche et les NTCs « horizontalement » alignés du substrat voisin (voir figures 3.2 (a) et (b)). Une solution a alors consisté à élargir de 2,0 mm supplémentaire les encoches en espaçant au maximum chacun des substrats en vis-à-vis. Dans ce cas, aucun tapis ne s'est soulevé, mais quelques inhomogénéités en épaisseur de tapis sont apparues du fait de l'espace central volontairement laissé vacant entre chacun des deux substrats. Ceci s'explique par un flux de précurseur perturbé du fait de probables turbulences du flux d'aérosols vaporisé existant dans la zone libre entre les deux substrats.

Compte-tenu des problèmes liés à la croissance de NTC sur les bords des substrats de faibles dimensions (15 x 15 mm) évoqués précédemment, la seule option possible reste alors de disposer un seul substrat au centre de chaque encoche, en privilégiant une homogénéité de l'épaisseur des tapis sur chacun des substrats plutôt que le nombre de tapis de NTCs alignés qu'il est possible d'obtenir par synthèse. C'est cette configuration B qui sera mise en œuvre par la suite pour toutes les synthèses sur substrats de petite taille (voir figure 3.1 (a)), avec des améliorations significatives en terme d'uniformité en longueur de NTCs au niveau de chacun des tapis individuels (figure 3.2 (c)).

Concernant à présent les synthèses sur substrats de grande taille (120 x 50 mm), ceux-ci sont positionnés sur un porte-substrat en acier inoxydable sans encoche (comparable à celui utilisé au LEDNA avant le début de mes travaux) et sont placés aux mêmes positions que pour les petits substrats. Une croissance de NTC d'épaisseur millimétrique a lieu sur la face supérieure dans une zone comparable à celle établie pour les petits substrats (soit sur une longueur limitée à 100-120 mm pour une largeur d'au moins 40 mm). En revanche, nous constatons une croissance quasi-nulle de NTCs sur la face inférieure posée sur le porte-substrat ainsi qu'une absence de déplacement ou de soulèvement des substrats. Ceci témoigne de la quasi-absence de diffusion des précurseurs sous les substrats de grande taille en raison de leur masse qui permet d'assurer une meilleure « étanchéité ».

Par conséquent, le porte-substrat à encoche sera utilisé pour la synthèse sur substrats de petite taille (15 x 15 mm) à raison d'un substrat par encoche (configuration B à la figure 3.1 (a)), alors que le porte-substrat sans encoche sera utilisé pour la synthèse sur des substrats de grande taille (120 x 50 mm ou 250 x 50 mm selon les conditions expérimentales) selon les configurations C et D visibles à la figure 3.1 (a)). Nous verrons cependant plus loin que la configuration A est à proscrire uniquement pour la synthèse de VACNT-50 d'épaisseur supérieure ou égale à 1,5 mm, tandis que celle de VACNT-25 ne posera pas de problème de déplacement de substrat et/ou de tapis accolés deux à deux de dimensions 15 x 15 mm. Il faut en effet garder à l'esprit la nécessité d'obtenir un nombre de tapis le plus élevé possible par synthèse.

3.1.2. Synthèses sous argon seul

Ces synthèses ont pour but d'obtenir des tapis de NTC alignés dont le diamètre des NTC est de l'ordre de 50 nm. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de M. Pinault et al. [Pinault, 2004], [Pinault, 2005c] en travaillant avec le dispositif de CVD de grandes dimensions défini précédemment. Ainsi, les synthèses ont toutes été effectuées à 850 °C, pour des durées de 120 et 180 min, sous argon (3 Ln/min) en utilisant une solution de toluène à 2,5 % en masse de ferrocène.

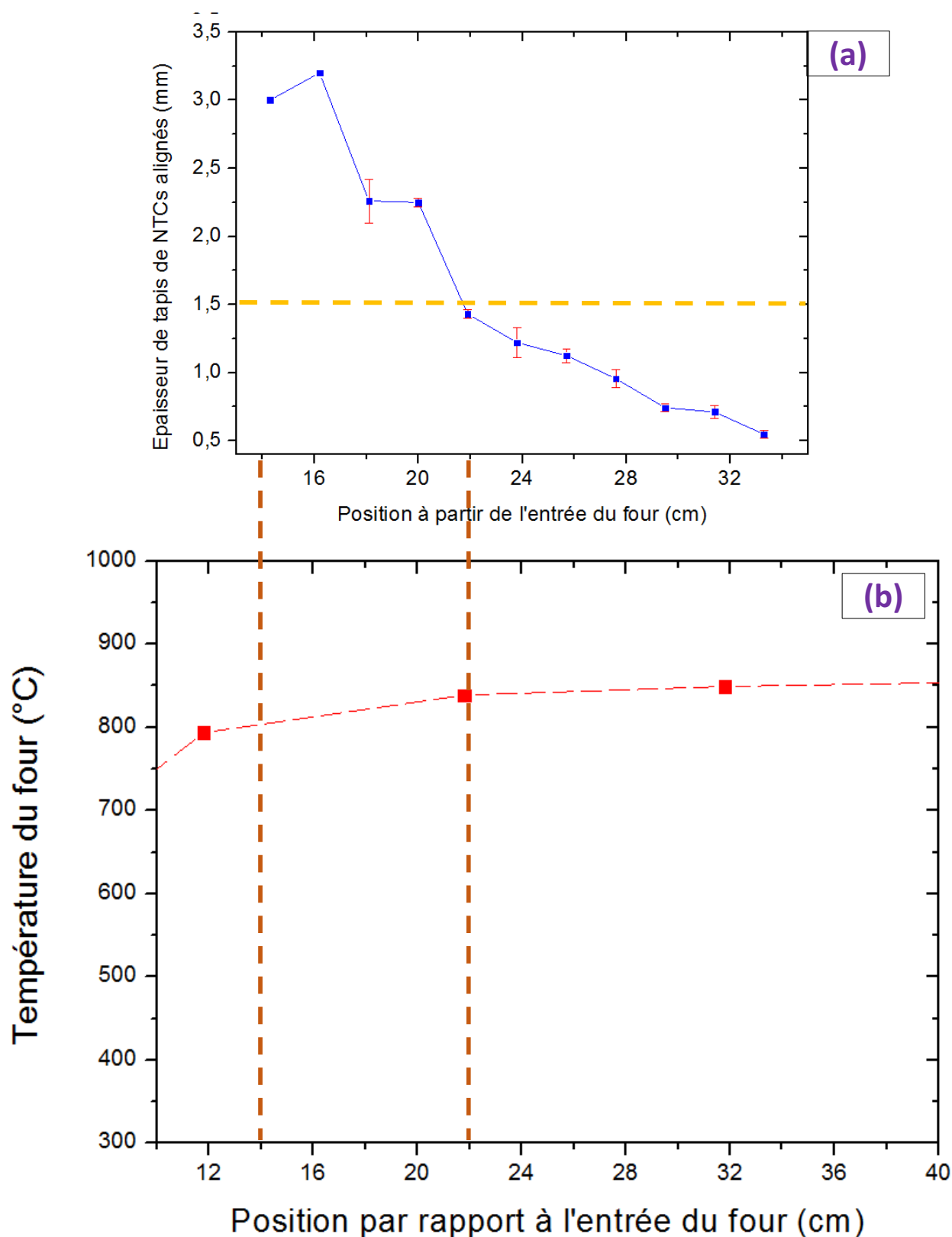
Dans un premier temps, nous avons mesuré l'épaisseur des tapis soit par MEB, soit avec un Palmer (ou pied à coulisse), et nous avons tracé l'évolution de l'épaisseur des tapis en fonction de leur position le long du réacteur (voir figure 3.3). En ce qui concerne l'épaisseur des tapis une variation d'épaisseur le long du réacteur depuis l'entrée des précurseurs est constatée à l'œil nu. Ainsi pour une synthèse effectuée sur des petits substrats à raison de deux substrats par encoche durant 120 min à 850 °C sous argon selon la configuration A, les huit premiers substrats (en partant de l'entrée du réacteur) de dimensions 15 x 15 mm voient seulement un très léger dépôt carboné sans aucune croissance de NTCs car du fait de leur position au sein du réacteur (situés entre 3 et 13 cm

après l'entrée du four), les températures atteintes dans cette zone (inférieures à 800 °C, voir figures 3.1 et 3.3) s'avèrent insuffisantes pour pouvoir assurer la croissance des NTCs [Castro, 2010]. Des tapis de NTCs alignés de faible épaisseur commencent à apparaître sur les deux substrats suivants positionnés à 14 cm après l'entrée du four (correspondant à une température de 805 °C), mais c'est surtout sur les dix substrats suivants situés dans la zone s'étendant de 160 jusqu'à 24 cm après l'entrée du four que la croissance de NTCs alignés a lieu de manière efficace en atteignant une épaisseur de tapis millimétrique (voir la zone entourée en rouge à la figure 3.2 (a)) à l'issue d'une synthèse de VACNT-50). D'après la superposition entre le profil thermique et le graphe de l'épaisseur de tapis de NTCs alignés représentée sur la figure 3.3, cette zone débute légèrement en amont de la zone isotherme (de 14 à 22 cm après l'entrée du four) où la température est proche de 800 °C (805 +/- 20 °C) puis s'étend dans la zone isotherme du four (située de 23 à au moins 34 cm) où la température atteint 850 +/- 10 °C, ce qui permet une décomposition des précurseurs carboné et métallique, et par la suite la croissance des nanotubes [Castro, 2010].

De 14 à 16 cm (après l'entrée du four) où la température est comprise entre 810 à 820 °C (+/- 20 °C), une légère augmentation de l'épaisseur de tapis variant de 3,0 à 3,25 mm est constatée sur le graphe de la figure 3.3 (a), suivie par une diminution continue et rapide lorsqu'on progresse le long du réacteur de l'amont vers l'aval, particulièrement après la position 20 cm jusqu'à 34 cm (après l'entrée du four). Cette diminution en épaisseur a également été constatée sur les substrats de grandes dimensions, confirmant que la taille des substrats ou la présence d'encoches n'a aucune influence sur les zones où l'épaisseur en NTCs est supérieure à 1,5 mm (petits substrats) ou 2,5 mm (grand substrats). Notons que cette diminution d'épaisseur des tapis de NTC le long du réacteur en partant de l'entrée du four a déjà été mise en évidence dans les travaux de thèse de Célia Castro qui recourait à un dispositif de petite taille, puis confirmée dans les travaux de thèse de Stéphanie Patel qui utilisait le dispositif de grande taille également employé dans la présente étude. Cette diminution en épaisseur des tapis s'explique en réalité par un appauvrissement du volume réactionnel en particules catalytiques à base de fer au fur et à mesure de la progression de celles-ci le long du réacteur, conduisant ainsi à des vitesses de croissance et donc à des épaisseurs de tapis plus faibles [Castro, 2010].

Ainsi, dans les conditions de synthèse précédemment décrites (850 °C sous argon à 3,0 Ln/min) et pour une durée supérieure d'au moins 180 min, il a pu être établi que la collecte de petits échantillons de tapis d'épaisseur supérieure ou égale à 1,5 mm doit être effectuée dans la zone comprise située entre 14 à 24 cm après l'entrée du four au niveau de laquelle la température varie entre 805 +/- 20 °C à 850 +/- 20 °C. La précision est de +/- 20 °C en température compte-tenu d'une part du pas de mesure du thermocouple, et d'autre part des conditions de mesure avec le réacteur ouvert à ses extrémités qui s'avèrent différentes de celles avec le réacteur fermé et balayé par de l'argon caloporteur en configuration de synthèse. Dans cette zone relativement restreinte, il est donc possible de collecter huit à dix tapis selon la configuration A, et quatre à cinq tapis si l'on adopte la configuration B. Sachant que l'épaisseur de ces derniers varie d'environ 3,0 mm à 1,5 mm, cela signifie que la durée de l'étape d'usinage sur les matériaux composites préparés ultérieurement devra être ajustée en fonction du tapis utilisé.

Ces résultats d'évolution d'épaisseur le long du réacteur pour une synthèse de 120 min rejoignent ceux établis par Patel et al. au niveau d'une synthèse réalisée à 800 °C (soit 50 °C plus bas que dans notre cas) et pendant 75 min [Patel, 2013]. En effet, Patel et al. avait mis en évidence la formation soudaine de tapis épais de NTCs alignés dès le début du réacteur (à partir de 10 cm après l'entrée du réacteur) avec une épaisseur de tapis maximale à 23 cm (après l'entrée du four), c'est-à-dire dans une zone où la température atteint 800 +/- 20 °C (790 °C sur le profil thermique). Cette valeur est tout à fait compatible avec la température atteinte dans notre cas à la position correspondant à 16 à 18 cm après l'entrée du four (coïncidant avec la gamme {810-820 °C} sur le profil thermique). Ceci est suivi d'une chute rapide et continue de l'épaisseur à partir de 230 mm après l'entrée du réacteur [Patel, 2013].



- (a) Evolution de l'épaisseur moyenne des tapis de NTCs alignés en fonction de la position considérée par rapport à l'entrée du four au sein du réacteur pour une synthèse sous argon à 850 °C pendant 120 min. La zone de croissance permettant d'obtenir des tapis dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 1,5 mm est délimitée par les pointillés et correspond à la zone comprise entre 160 à 240 mm après l'entrée du four ;
- (b) Profil thermique du four tracé le long du réacteur.

Afin de déterminer la vitesse de croissance des tapis de VACNT-50 obtenus sous argon à 850 °C à partir d'une solution concentrée à 2,5 % en masse de ferrocène à une position donnée au sein de la zone de croissance des VACNT, des synthèses de durée allant de quelques minutes à plusieurs heures ont été réalisées sous des conditions expérimentales inchangées, et ce à raison d'un seul substrat disposé par encoche au niveau du porte-substrat (configuration B). Au vu de la figure 3.4, il a été vérifié que pour des substrats placés à 18 cm après l'entrée du four, la variation d'épaisseur des tapis ayant crû sur ceux-ci évolue linéairement avec la durée de synthèse dans la gamme 15 à 240 min, selon une vitesse de croissance moyenne égale à 18 µm/min (voir figure 3.4 ci-dessous).

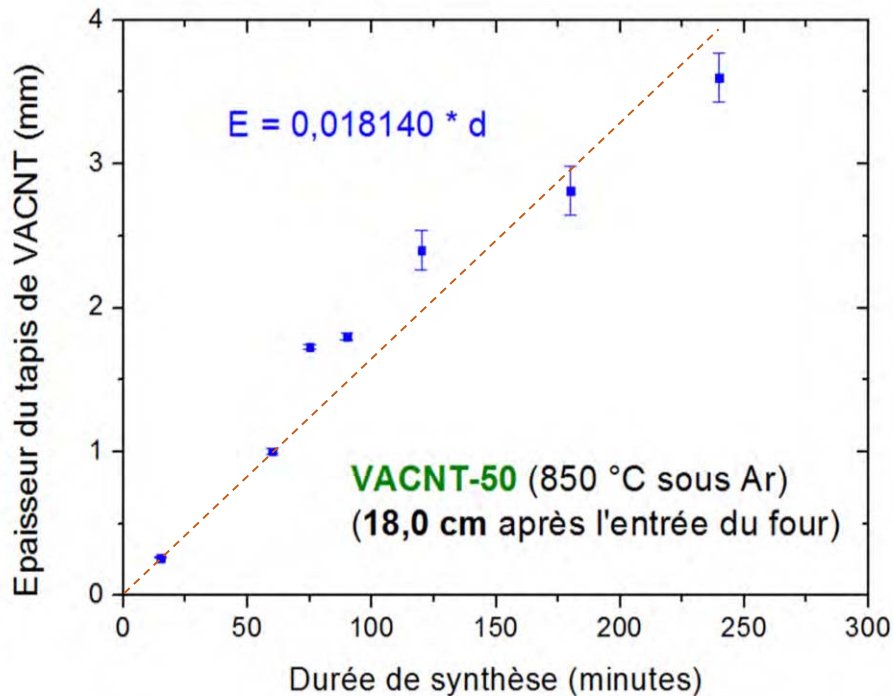


Figure 3.4 : Evolution de l'épaisseur des tapis de NTCs alignés (synthèse sous argon à 850 °C) en fonction de la durée de synthèse pour des substrats placés à une position donnée dans le réacteur (**18 cm après l'entrée du four**) selon la **configuration B**.

Ainsi, on en déduit que, pour obtenir des tapis de NTC alignés dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 1,5 mm dans ces conditions expérimentales, il est nécessaire de réaliser des synthèses pendant une durée au moins égale à 75 min. Cela confirme les tendances déjà décrites par F. Roussel dans sa thèse dans des conditions de synthèse légèrement différentes [Roussel, 2012].

Concernant l'évolution des vitesses de croissance au sein du réacteur pour la synthèse de référence mentionnée à la figure 3.3, on constate une diminution très rapide des valeurs d'environ 26 à 12 µm/min entre 14 et 24 cm après l'entrée du four, de la même manière que pour l'épaisseur de tapis de VACNT. Afin d'expliquer et d'interpréter cette diminution concomitante de l'épaisseur des tapis de VACNT-50 et de la vitesse de croissance de ceux-ci dans ces conditions données, il est nécessaire de recourir aux mécanismes de croissance des tapis de NTC qui ont été antérieurement étudiés dans un dispositif CVD de petite dimension, notamment dans les thèses de Mathieu Pinault et de Célia Castro [Pinault, 2005c], [Castro, 2009]. Ces travaux mettent en évidence une première phase correspondant à la germination homogène de nanoparticules à base de fer qui se déposent sur les substrats et qui ont été identifiées quelques années plus tard comme étant un carbure de fer (ou cémentite) de structure orthorhombique [Landois, 2015]. La formation de ces particules résulte de la décomposition du ferrocène, qui sous argon, apparaît autour de 826 °C [Turnbull, 1967], [Castro, 2010], c'est-à-dire en début de réacteur avant d'avoir atteint la zone isotherme lorsque les synthèses sont réalisées à 850 °C. Les particules ainsi formées jouent le rôle de catalyseur et permettent la formation très rapide de tapis de NTCs qui s'alignent très vite après seulement

quelques micromètres d'épaisseur [Landois, 2015]. L'ensemble de ces mécanismes est en parfaite cohérence avec les résultats de la présente étude obtenus en début de réacteur, même si les synthèses sont effectuées dans un dispositif de plus grandes dimensions et pour des durées beaucoup plus importantes que celles mises en œuvre dans les études précédentes.

Une fois les nanoparticules catalytiques formées en début de réacteur, un appauvrissement progressif de l'apport en particules catalytiques le long du réacteur a été mis en évidence sur un dispositif de petite taille [Castro, 2010]. De plus, ce phénomène a été confirmé par Patel et al. qui, en travaillant sur le même dispositif que celui utilisé dans la présente étude mais avec des durées de synthèse et un débit d'argon légèrement plus faibles (75 min et 2,5 L/min respectivement), avait mis en évidence une augmentation de l'épaisseur des tapis de NTC en début de réacteur suivie d'une diminution progressive le long du réacteur [Patel, 2013]. Ainsi la quantité de particules catalytiques est plus importante en amont du réacteur, ce qui permet la croissance de tapis plus épais et dont l'épaisseur diminue ensuite progressivement le long du réacteur [Castro, 2010]. C'est donc le même phénomène qui explique nos résultats, et les résultats de nos travaux de recherche confirment que ce phénomène reste valable pour des durées de synthèse importantes au sein d'un dispositif de grandes dimensions.

Concernant la vitesse de croissance, nos résultats mettent en évidence une vitesse de croissance de 18 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour des durées de synthèse variant dans le domaine 15 à 240 min (voir figure 3.2) à une position de située 18 cm après l'entrée du four. Cette valeur est compatible avec celles reportée par Patel et al. au niveau de la zone correspondant à l'épaisseur maximale de ses tapis de VACNT-50, à savoir environ 17 $\mu\text{m}/\text{min}$ sur le dispositif de grande dimension [Patel, 2012].

Concernant les substrats de grande taille (100 x 40 ou 120 x 50 mm) pour des durées de synthèse comprises entre 180 et 300 min (supérieures à 120 min), nous avons pu vérifier que le profil en épaisseur des tapis de NTCs en fonction de la position dans le réacteur reste comparable à celui mesuré sur les petits substrats, avec une croissance de NTCs alignés de longueur supérieure à 1,5 mm sur une zone restreinte à {15 – 25 cm} après l'entrée du four. L'allure s'avère ainsi identique à celle des croissances observées sur les substrats de petites dimensions (carrés de 15 x 15 mm alignés deux à deux), avec le même profil décroissant en épaisseur de tapis que celui de la figure 3.3. (a). Par ailleurs en choisissant une position située à 18 cm après l'entrée du four, la figure 3.5 montre que les épaisseurs de tapis de NTCs obtenus sur des substrats de grande dimension semblent suivre une allure linéaire dans le prolongement de celles obtenues sur des tapis de VACNT de dimensions plus faibles à des durées de synthèse égales ou plus limitées.

Une durée de 120 minutes sous argon à 850 °C est ainsi sans doute suffisante pour synthétiser un grand tapis d'épaisseur inhomogène au moins égale à 1,5 mm sur un substrat de dimensions 120 x 50 mm. Un seul substrat de grandes dimensions est ainsi collectable par synthèse, avec une préférence pour du 100 x 40 mm plutôt que du 120 x 50 mm afin de respecter le cahier des charges. En outre, l'allure en longueur de NTC semble quasi-linéaire même si une tendance à la saturation de la vitesse de croissance semble s'établir au fur et à mesure que le tapis gagne en épaisseur à partir de durées de synthèse conséquentes de plusieurs heures (du fait d'une éventuelle difficulté croissante des nanoparticules catalytiques à traverser celui-ci pour atteindre la base du substrat de croissance). Il s'agit d'un avantage important apporté par l'alimentation continue et simultanée du précurseur catalytique et de la source carbonée.

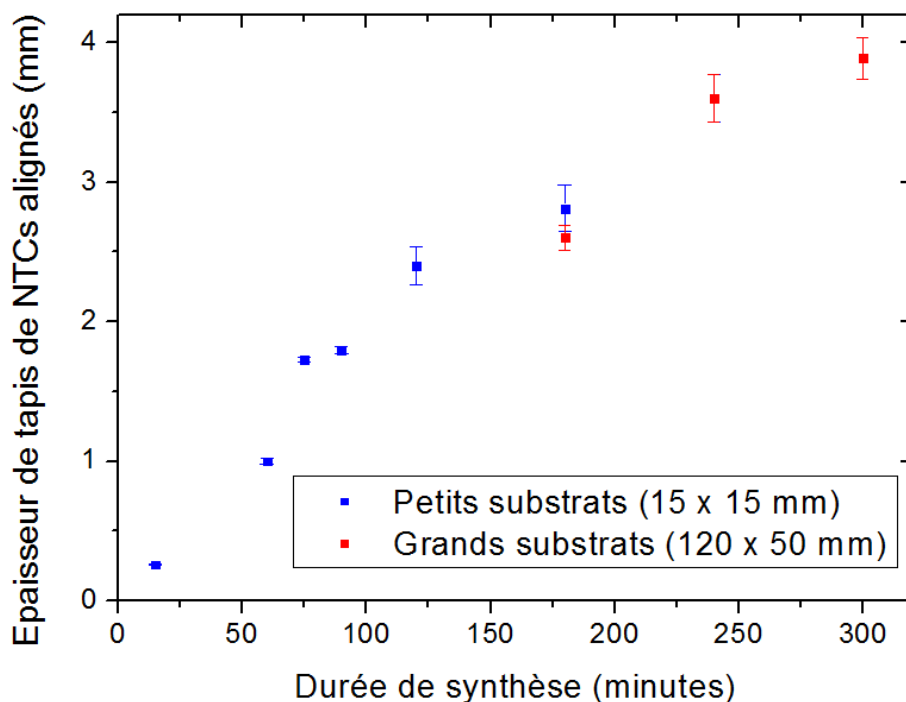


Figure 3.5 : superposition de l'épaisseur de tapis de NTCs alignés en fonction de la durée de synthèse à une position inchangée de **18 cm après l'entrée du four** pour des synthèses identiques sous argon à 850 °C sur des substrats de petite (15 x 15 mm) et de grandes dimensions (120 x 50 mm).

3.1.3. Synthèses sous argon / hydrogène

Ces synthèses ont principalement pour but d'obtenir des tapis de NTC alignés dont le diamètre des NTC est de l'ordre de 25 nm. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de C. Castro et al. [Castro, 2013] en travaillant avec le dispositif de CVD défini précédemment. En effet, en travaillant sur un dispositif CVD de petites dimensions et pour des durées de synthèses courtes (inférieures à 30 minutes), il a été montré que l'ajout d'hydrogène au gaz porteur argon conduit notamment à une diminution du diamètre externe moyen des nanotubes et à un resserrement de la distribution en diamètre qui dépendent de la proportion d'hydrogène rajouté à l'argon (voir figure 3.6). Ainsi pour une température de synthèse de 850 °C, une proportion en H₂ de 30 % en volume conduit à une valeur médiane du diamètre de 16 nm et à une distribution plus étroite que pour toutes les autres teneurs en H₂, alors qu'une proportion d'hydrogène de 10 % vol. conduit à une plus faible diminution du diamètre externe (de 46 nm sous argon seul à 34 nm sous Ar/H₂ 10 % en volume) ainsi qu'à une distribution plus large.

De plus, l'ajout d'hydrogène permet de réduire significativement la température de décomposition du ferrocène (de 826 °C sous argon jusqu'à 303 °C sous Ar/H₂ d'un point de vue uniquement thermodynamique sans tenir compte de la cinétique de décomposition, ni de l'interaction avec la source carbonée en présence) et ainsi de générer une croissance de NTC alignés à plus basse température. Etant donné que la germination des nanoparticules catalytiques à base de fer est favorisée à plus basse température, et que l'hydrogène est un gaz léger de densité bien plus faible que celle de l'argon, les phénomènes collisionnels inter-particules sont plus limités que sous argon seul. Le diamètre des NTCs étant proportionnel au diamètre des nanoparticules [Pinault, 2005a], l'incorporation d'hydrogène au gaz porteur évite ainsi un grossissement de ces dernières, ce qui conduit à des diamètres de nanotubes plus faibles. Ces phénomènes conduisent à favoriser la croissance de NTC en amont du réacteur (aux températures plus basses avant la zone isotherme) et ainsi à étendre la zone de croissance dans le

réacteur, comme cela a été montré pour une température de 850 °C dans les travaux de Castro et al. [Castro, 2013]. Notons toutefois que l'ajout d'hydrogène entraîne une diminution de la vitesse de croissance en raison d'une limitation de la décomposition du toluène [Reilly, 2006], [Castro, 2009], [Castro, 2013].

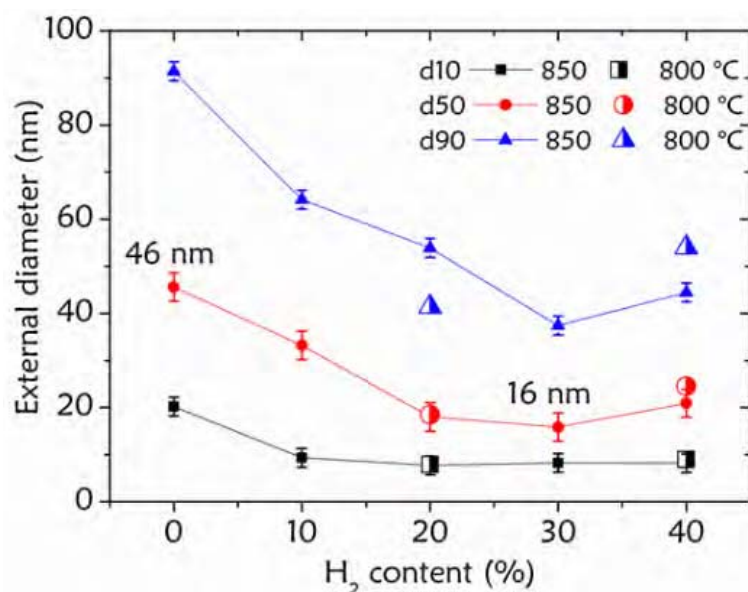


Figure 3.6 : Evolution du diamètre externe des nanotubes de carbone alignés synthétisés en fonction de la proportion d'hydrogène dans l'argon pour deux températures de synthèse différentes (800 et 850 °C). Les d10, d50 et d90 représentent respectivement les centiles principaux (10, 50 et 90) des diamètres, d50 étant la médiane [Castro, 2013].

Dans le présent travail, nous nous sommes appuyés sur ces résultats pour répondre à trois objectifs :

- 1 – étendre la zone de croissance pour les tapis de NTC dont le diamètre souhaité est de 50 nm (par rapport aux synthèses de NTCs alignés sous argon à 850 °C), ce qui est en particulier crucial pour synthétiser des échantillons de tapis de NTC alignés sur de grands substrats de dimensions centimétriques ;
- 2 – préparer des tapis de NTC de diamètre moyen de l'ordre de 25 nm sur des surfaces variables ;
- 3 – faire en sorte d'assurer la meilleure homogénéité possible en épaisseur pour chacun des tapis de NTCs alignés au niveau des zones de croissance respectives de chaque type de NTC, et ce quel que soit leur diamètre externe.

Ainsi, la démarche que nous avons adoptée a consisté à réaliser des synthèses pour deux teneurs distinctes en hydrogène en gardant un débit total d'argon/hydrogène égal à 3,0 Ln/min:

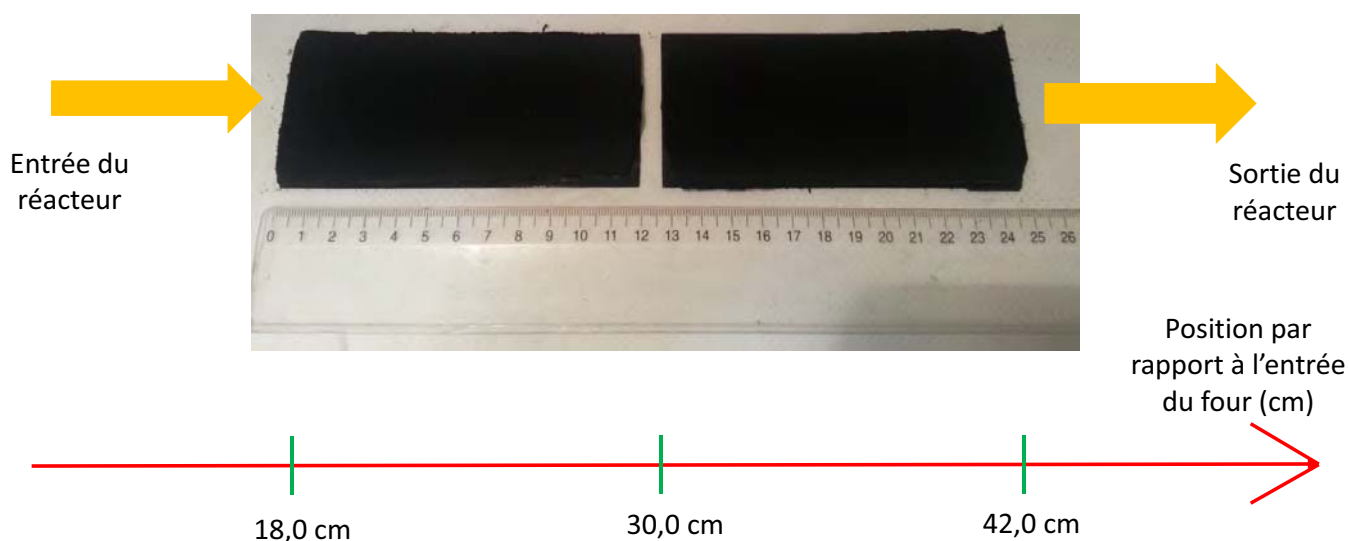
- Soit 10 % en volume de H₂ afin d'étendre la zone de croissance des NTCs pour lesquels l'épaisseur des tapis est supérieure ou égale à 1,5 mm, tout en conservant un diamètre externe des NTC proche de 50 nm ;
- Soit 30 % en volume de H₂ afin de diminuer le diamètre externe moyen en NTCs jusqu'à 25 nm tout en bénéficiant de l'étendue a priori plus importante de la zone de croissance des NTCs verticalement alignés.

Toutefois, il a été nécessaire de vérifier que les phénomènes validés par C. Castro et al. restaient valides dans un dispositif CVD de grande taille et pour des durées de synthèse suffisamment élevées de façon à atteindre des épaisseurs de tapis supérieures ou égales à 1,5 mm (dans le cas de tapis de dimensions 15 x 15 mm). Pour ces deux nouvelles conditions de synthèse sous argon/hydrogène, le choix de la température de synthèse s'est porté sur 800 °C au regard de l'abaissement considérable de la température de décomposition thermique du ferrocène

évoqué précédemment lorsque de l'hydrogène est incorporé à de l'argon, de manière à mieux exploiter toute l'étendue de la zone isotherme du réacteur pour la croissance des nanotubes.

i) Synthèses sous argon/hydrogène (10 % vol.)

Les synthèses ont été uniquement effectuées sur des substrats de grande dimension (100 x 40 et 120 x 50 mm) pour lesquels l'étendue de la zone de croissance conduisant à des épaisseurs supérieures ou égales à 2,5 mm ainsi que l'homogénéité en épaisseur sont cruciales. Tout en conservant le même débit total (3,0 Ln/min) de gaz porteur que dans le cas des synthèses sous argon, l'hydrogène a été ajouté à celui-ci à raison de 10 % en volume (en proportions relatives). Plusieurs synthèses ont été réalisées à 800 °C, sur deux voire trois substrats en quartz de dimensions 120 x 50 x 1,0 mm positionnés sur le porte-substrat sans encoche décrit précédemment (selon la configuration C explicitée à la figure 3.1 (a)). La concentration en ferrocène a été diminuée à 1,25 % par rapport aux synthèses sous argon (2,5 %) en raison de l'abaissement de la température de décomposition du ferrocène en



Concernant la durée de synthèse, compte tenu des résultats de Castro et al. [Castro, 2019], nous avons au préalable vérifié que le dispositif de grandes dimensions et le critère d'épaisseur de tapis nécessaire (supérieure ou égale à 2,5 mm) requéraient une augmentation de la durée de synthèse comparativement aux synthèses effectuées sous argon. Ainsi, dans les conditions de synthèse définies précédemment, la durée doit être suffisante pour pouvoir atteindre des épaisseurs supérieures ou égales à 2,5 mm avec une marge suffisante sur une étendue

correspondant à la longueur de deux substrats accolés de dimensions 120 x 50 mm, c'est-à-dire 24 cm (voir figures 3.7 et 3.8). A l'issue d'une telle synthèse réalisée pendant une durée de 360 min, un recouvrement total des deux substrats successifs de 120 x 50 mm peut alors être constaté par une simple observation visuelle (figure 3.7), tandis que l'épaisseur des tapis de nanotubes mesurée au pied à coulisses s'avère supérieure ou égale à 2,5 mm au niveau d'une zone située entre 17 et 39 cm après l'entrée du four, comme en témoigne la figure 3.8.

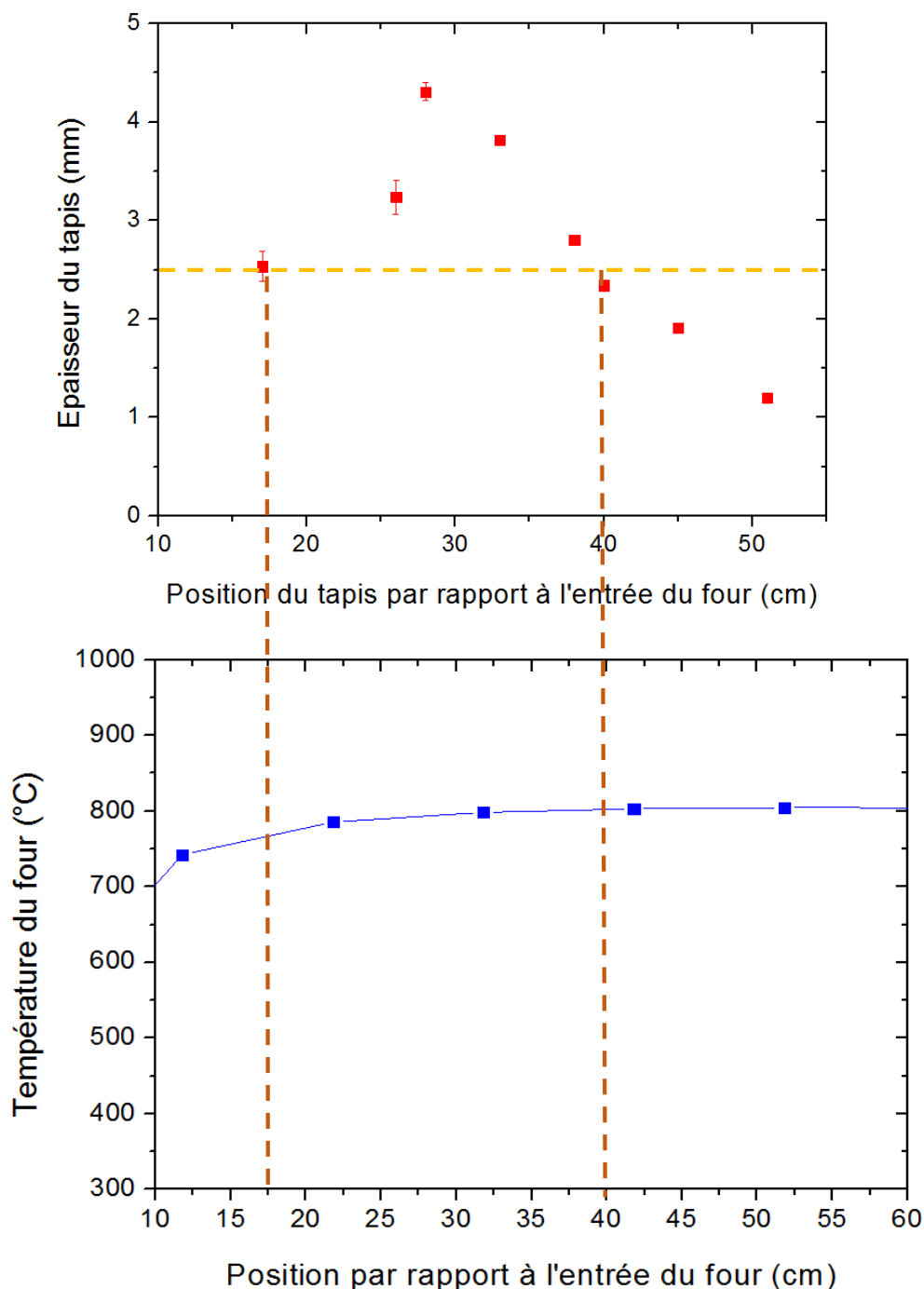


Figure 3.8: graphe représentant l'épaisseur ponctuelle en tapis de NTCs alignés (prise au centre) en fonction de la position au sein du réacteur (grands tapis de dimensions 120 x 50 mm, synthèse de 360 min sous argon/H₂ (10 % vol.) à 800 °C).

Cette figure 3.8 représentant l'épaisseur des tapis synthétisés consécutivement en fonction de leur position au sein du réacteur, met donc en évidence un domaine d'environ 22 cm de long et de 4 à 5 cm de large pour lequel l'épaisseur des tapis est supérieure ou égale à 2,5 mm. Ce domaine correspond ainsi quasiment à l'équivalent de

deux substrats de dimensions 120 x 50 mm, par conséquent une durée légèrement plus importante (voisine de 400-420 minutes) est a priori suffisante pour répondre à l'objectif. Il s'agit d'une extension significative par rapport au domaine très restreint (longueur limitée à quelques centimètres) atteint sur des tapis de VACNT-50 de grandes dimensions et d'épaisseur au moins égales à 1,5 mm synthétisés sous argon à 850 °C, même si la durée de synthèse à imposer est ici bien plus élevée pour atteindre de telles longueurs de NTCs.

De plus, la vitesse de croissance mesurée dans la zone correspondante aux tapis les plus épais est en moyenne égale à 10,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ (gamme {9,0 – 12,0 $\mu\text{m}/\text{min}$ }) dans la zone correspondant aux épaisseurs les plus importantes (située entre 26 et 36 cm après l'entrée du four). Cette valeur est plus faible que celle mesurée sur les tapis obtenus dans la zone optimale de croissance sous argon seul (18 $\mu\text{m}/\text{min}$). Ceci s'explique à la fois par la température de synthèse plus faible et par l'apport de l'hydrogène [Castro, 2013], et sera détaillé plus loin.

L'allure « en cloche » de la courbe de la figure 3.8 est comparable à celle obtenue sous argon seul à 850 °C avec un maximum en épaisseur de tapis, puis une diminution progressive le long du réacteur. Ceci s'explique de la même manière que précédemment, à savoir une germination explosive (cependant moins prononcée que sous argon à 850 °C) de particules catalytiques en amont du réacteur suivie d'un appauvrissement en particules catalytiques le long de celui-ci. En revanche, le maximum en épaisseur est décalé en aval du réacteur (proche de 30 cm après l'entrée du four) et une épaisseur élevée est maintenue sur une zone plus étendue au sein du réacteur comparativement à la synthèse sous argon à 850 °C.

En conclusion, l'ajout de 10 % d'hydrogène en volume au gaz porteur dans des synthèses à 800 °C permet d'élargir considérablement la zone de croissance générant des tapis dont l'épaisseur est supérieure à 2,5 mm. En effet l'hydrogène, en abaissant la température de décomposition du ferrocène, contribue à augmenter le nombre de nanoparticules catalytiques de plus petite taille par germination homogène ; en outre la faible densité du gaz limite les collisions et la coalescence entre ces dernières, ce qui favorise par conséquent un transport plus efficace de celles-ci en aval du réacteur et conduit à la formation de tapis épais sur une zone plus étendue que dans le cas des synthèses sous argon. Par conséquent, il est possible de synthétiser deux tapis d'épaisseur supérieure à 2,5 mm sur deux grands substrats de quartz consécutifs en opérant sous Ar/H₂ (10 % en volume) à 800 °C et à une durée supérieure à 360 min.

ii) Synthèses sous argon/hydrogène (30 % vol.)

L'objectif consiste, à présent, à incorporer davantage d'hydrogène que précédemment de manière à synthétiser des tapis de NTCs alignés de diamètre externe moyen proche de 25 nm (appelés par la suite VACNT-25), tout en essayant de garantir une épaisseur de tapis respectivement supérieure ou égale à 1,5 mm (pour des dimensions de 15 x 15 mm) et à 3,0 mm (pour des dimensions de 250 x 50 mm).

Les synthèses ont tout d'abord été effectuées sur des petits substrats (15 x 15 mm) en utilisant le porte-substrat à encoches à raison de deux substrats par encoche (configuration A, figure 3.1 (a)). A l'inverse des synthèses réalisées sous argon seul à 850 °C, les croissances de NTCs alignés en présence d'hydrogène à 800 °C avec deux petits substrats accolés par encoches ne conduisent en effet quasiment à aucun soulèvement induit par une croissance périphérique, ni à aucune homogénéité majeure en épaisseur de tapis comme le montre le graphe de la figure 3.9. C'est la raison pour laquelle cette configuration A a été employée dans l'optique d'obtenir un nombre maximal d'échantillons de petits tapis de VACNT-25.

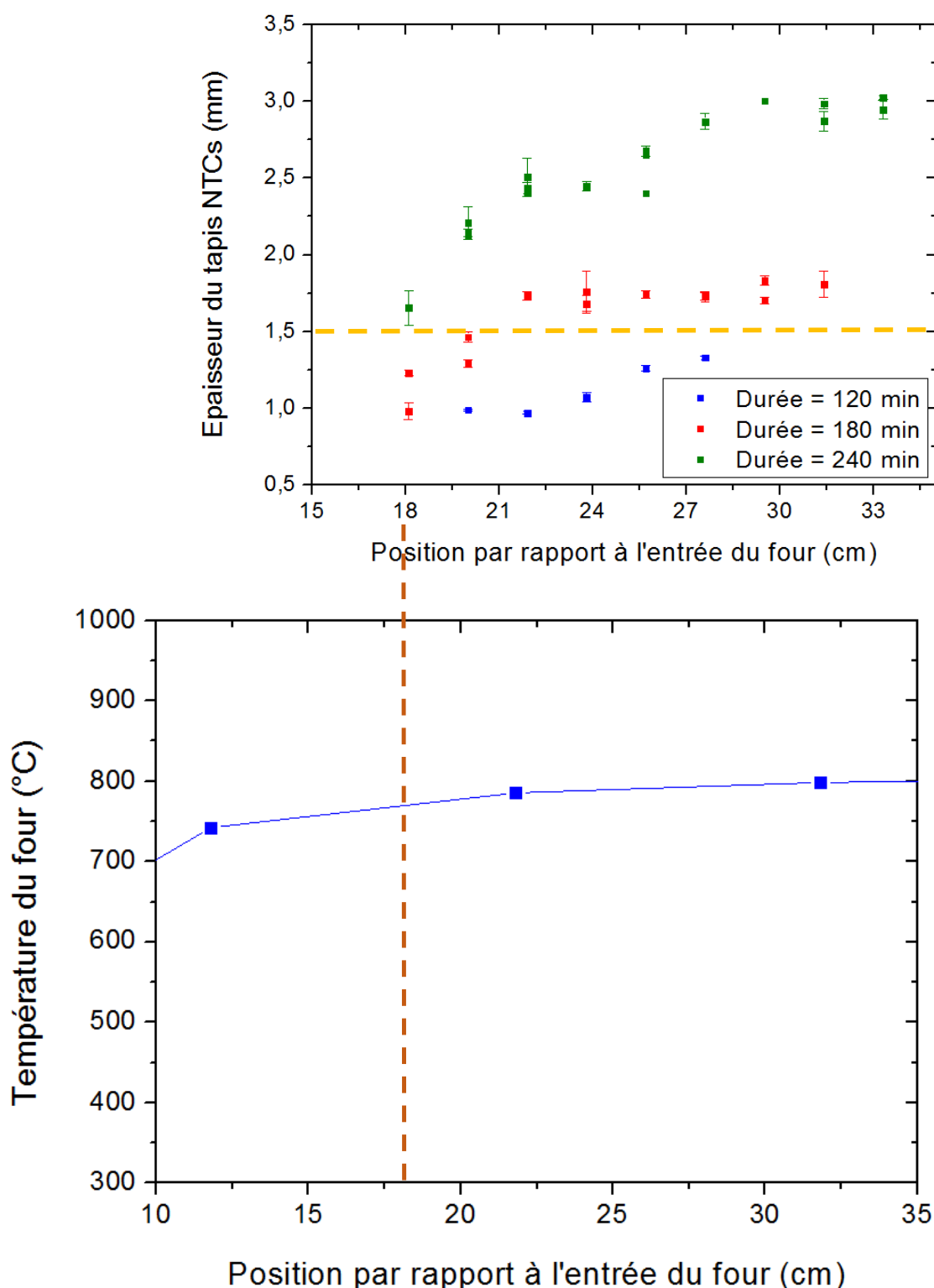


Figure 3.9: variation en épaisseur de plusieurs types de VACNT-25 en fonction de leur position au sein du réacteur de CVD, pour différentes durées de synthèse à une température de 800 °C et une atmosphère d'argon / hydrogène (70 / 30 vol. %).

Pour ajuster la proportion d'hydrogène optimale, nous nous sommes une fois de plus appuyés sur les travaux de C. Castro et al., et nous avons choisi d'incorporer une proportion d'hydrogène de 30 % en volume dans l'argon compte-tenu de l'abaissement significatif du diamètre externe observé pour les NTCs sous cette atmosphère [Castro, 2013]. En outre la figure 3.6 démontre qu'ajouter une proportion plus importante d'hydrogène relativement à l'argon ne conduit pas à davantage exacerber la diminution du diamètre externe moyen des NTCs

(et donc du nombre moyen de feuillets constituant les NTCs). Des concentrations de 2,5 % en masse de ferrocène ont été employées pour les synthèses sur petits substrats. Comme pour les synthèses avec 10 % d'hydrogène en volume à 800 °C, les durées de synthèses nécessaires pour atteindre une épaisseur de tapis supérieure à 1,5 mm sont de plusieurs heures et plus précisément supérieures ou égales à 180 min dans ces conditions comme en atteste le graphe de la figure 3.9 représentant l'épaisseur des tapis en fonction de la position au sein du réacteur pour différentes durées de synthèse. A partir de 22 cm après l'entrée du four, on constate que l'épaisseur des tapis atteint un quasi-plateau correspondant à des vitesses de croissance comprises entre 9,0 et 12,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ (moyenne de l'ordre de 10,5 $\mu\text{m}/\text{min}$) pour les trois durées de synthèse représentées.

Pour ces synthèses utilisant un teneur volumique de 30 % vol. d'hydrogène, la vitesse de croissance moyenne s'avère ainsi comparable à celle atteinte pour les synthèses effectuées avec 10 vol. % d'hydrogène (environ 10,5 $\mu\text{m}/\text{min}$). On peut alors en déduire quelle que soit la proportion d'hydrogène, les synthèses effectuées à 800 °C entraînent une diminution de la vitesse de croissance comparativement aux synthèses sous argon seul à 850 °C pour lesquelles la vitesse de croissance atteint 18 $\mu\text{m}/\text{min}$. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes conformément aux travaux de C. Castro et al. [Castro, 2013] :

- Une température de synthèse plus basse conduit à un abaissement de l'activité catalytique des nanoparticules à base de carbure de fer (au niveau desquelles s'initient la nucléation et la croissance des NTCs), lesquelles sont thermoactivées ;
- La présence d'hydrogène est susceptible d'inhiber la décomposition du toluène (selon le principe de modération énoncé par Le Châtelier), étant donné qu'il fait lui-même partie des sous-produits de décomposition de ce dernier par déshydrogénation [Reilly, 2006]. Castro et al. montre que cette tendance est surtout vérifiée pour des teneurs en hydrogène supérieures à 10 % en volume [Castro, 2013] vis-à-vis desquelles la quantité de carbone présente dans le toluène s'avère insuffisante pour donner naissance à des NTCs alignés. L'équilibre de la réaction est dans ce cas déplacé vers le maintien du ferrocène en l'état et non vers sa décomposition chimique.

De plus, notons que quelles que soient la nature du gaz porteur et la température du réacteur, les synthèses de tapis de NTCs alignés présentées dans cette étude sur un dispositif CVD de grande taille conduisent à des vitesses de croissance nettement plus faibles (de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{m}/\text{min}$) que celles atteintes à partir de synthèses réalisées dans des conditions respectives identiques au sein d'un four de petite dimension (à savoir de l'ordre de 20 à 40 $\mu\text{m}/\text{min}$). Cette différence de vitesse de croissance de NTCs alignés pourrait s'expliquer :

- soit par un ratio {masse de précurseur catalytique injectée / surface de réacteur} nettement plus important dans le petit four (0,073 mg/cm^2 pour une durée d'une minute) que dans le grand four (0,015 mg/cm^2 pour une durée identique d'une minute) à hauteur d'un facteur au moins égal à cinq (pour une concentration constante de 2,5 % en masse de ferrocène) ;
- soit par des effets fluidiques induits par le gaz porteur au sein du réacteur (débit total et surface de dépôt accessibles respectivement trois et environ sept fois plus importants dans le grand four comparés au petit four) qui n'ont pas été étudiés dans ces travaux ;

Concernant à présent l'épaisseur des tapis de NTCs alignés en fonction de leur position au sein du réacteur, la courbe de la figure 3.9 montre que :

- l'allure de cette courbe est très différente de celle obtenue pour les synthèses sous Ar à 850 °C (figure 3.3) et sous Ar/H₂ (10 % vol.) à 800 °C (figure 3.8) ;

- pour des durées supérieures ou égales à 120 min, la variation en épaisseur en fonction de la position est beaucoup moins marquée comparativement aux synthèses réalisées sous Ar ou sous Ar/H₂ (10 % vol.) pour lesquelles une inhomogénéité en épaisseur est systématiquement présente au fur et à mesure que l'on progresse au sein de la zone de croissance du réacteur dans le cas de synthèses sur des substrats de petites dimensions.

Il est notamment important de noter que pour une durée de 180 min, l'épaisseur demeure quasi constante et supérieure à 1,5 mm dans une zone allant de 20 à 32 cm après l'entrée du four. Pour des durées plus élevées (240 min), l'épaisseur atteint une valeur supérieure à 1,5 mm à partir de 18 cm après l'entrée du four au sein du réacteur, et elle augmente ensuite assez progressivement jusqu'à atteindre une valeur plateau de 3,0 mm à partir de 30 cm (relativement à la position correspondant à l'entrée du four).

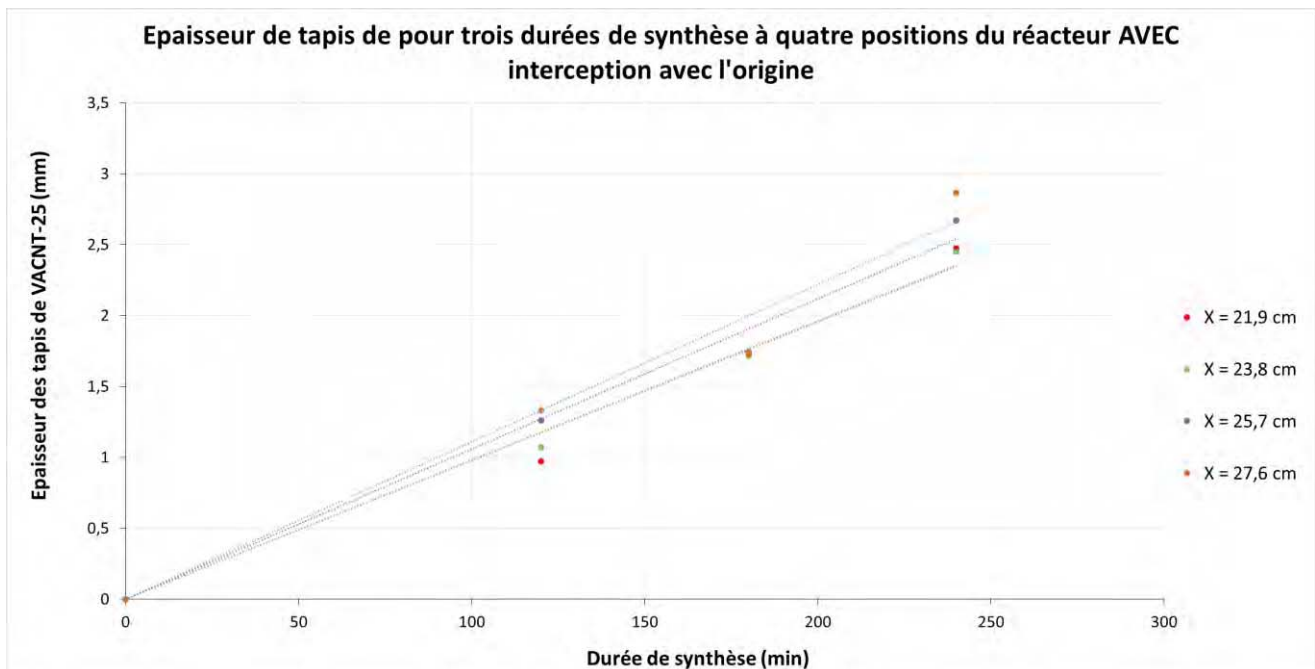


Figure 3.10 : Courbes linéarisées passant par l'origine de l'épaisseur de tapis de VACNT-25 en fonction de la durée de synthèse pour quatre positions différentes et successives au sein du réacteur (correspondant environ à 22, 24, 26 et 28 cm après l'entrée du four).

A partir de la figure 3.10 ci-dessus représentant les points expérimentaux de l'épaisseur des tapis de VACNT-25 (dimensions 15 x 15 mm) ayant crû à quatre positions successives au sein du réacteur en fonction de la durée de synthèse, on s'aperçoit assez clairement que la longueur des VACNT-25 varie selon une allure linéaire avec cette même durée de synthèse. En effectuant une régression passant par l'origine sur le même principe que ce qui a été réalisé à la figure 3.4, il est alors possible d'en déduire les valeurs moyennes de vitesse de croissance en déterminant la pente de chacune des droites: celles-ci s'avèrent comprises entre 9,8 et 11,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ (moyenne égale à $10,3 \pm 0,64 \mu\text{m}/\text{min}$). Ces valeurs très voisines corroborent ainsi le fait d'atteindre une vitesse de croissance quasi-constante à partir d'une position correspondant à 22 cm après l'entrée du four, comme l'illustre le graphe de l'annexe 9 (figure 6.16) représentant la vitesse de croissance en fonction de la position tout au long du réacteur (entre 18 et 57 cm après l'entrée du four) pour différentes durées de synthèse et dimensions respectives de tapis de VACNT-25.

Dans un second temps, des synthèses de durée bien plus longues de 420 min ont également été imposées sur deux très grands substrats consécutifs de dimensions 250 x 50 mm (selon la configuration D représentée à la

figure 3.1 (a)) de manière à obtenir des tapis d'épaisseur supérieure ou égale à 3,0 mm pour lesquels l'homogénéité en épaisseur est encore plus déterminante et difficile à obtenir que sur des tapis de dimensions 15 x 15 mm ou 120 x 50 mm. Cette valeur est choisie dans l'optique d'élaborer des composites de NTCs alignés de grandes dimensions sur une longueur de 25 cm, y compris dans une hypothèse de non planéité des tapis de VACNT-25 après décollement de leur substrat de croissance. Les conditions de synthèse sont similaires à celles utilisées précédemment sur des petits substrats (débit total de gaz porteur de 3,0 L/min, température de synthèse égale à 800 °C), à l'exception de la concentration massique en ferrocène pour laquelle une valeur deux fois plus faible de 1,25 % a été choisie. En effet les analyses thermogravimétriques effectuées sur des petits tapis de VACNT-25 ayant crû à partir d'une solution de toluène concentrée à 2,5 % en masse de ferrocène ont démontré que le taux de fer



Les clichés de la figure 3.11 ci-dessus ainsi que le profil en épaisseur des tapis de VACNT-25 de la figure 3.12 mettent ainsi en évidence que la zone de croissance homogène en épaisseur en tapis de NTCs alignés s'avère au moins deux fois plus étendue qu'avec une croissance sous 10 % d'hydrogène en volume. A l'issue de mesures

effectuées au MEB ou au pied à coulisses, une zone s'étendant environ de 20 à 70 cm après l'entrée du four au niveau de laquelle la longueur en NTCs s'avère supérieure ou égale à 3,0 mm est alors établie, représentant une surface non négligeable de 250 cm².

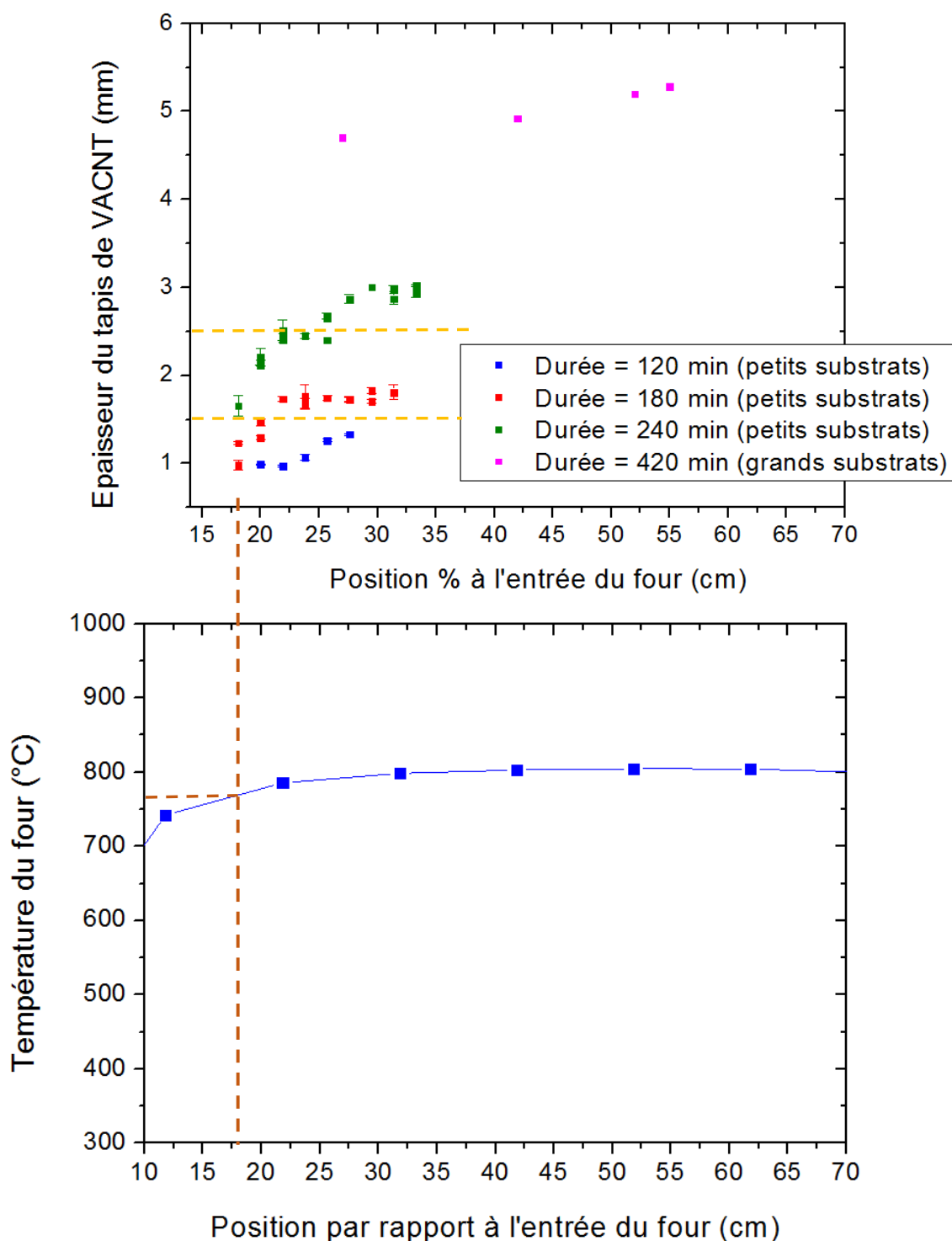


Figure 3.12: variation en épaisseur de tapis de VACNT-25 de petites et de très grandes dimensions en fonction de la position de ceux-ci au sein du réacteur de CVD, pour différentes durées de synthèse à une température de 800 °C et une atmosphère d'argon / hydrogène (70 / 30 vol. %).

Le rôle de l'hydrogène est ainsi clairement démontré tant au niveau de l'extension de la zone de croissance de NTCs alignés (quantité de tapis récoltée bien plus importante par synthèse) qu'en termes d'homogénéité

d'épaisseur de tapis, que ce tapis ait pour dimensions 15 x 15, 120 x 50 ou 250 x 50 mm. La contrepartie à accepter consiste à travailler à des vitesses de croissance bien plus limitées qu'avec des synthèses à atmosphère neutre.

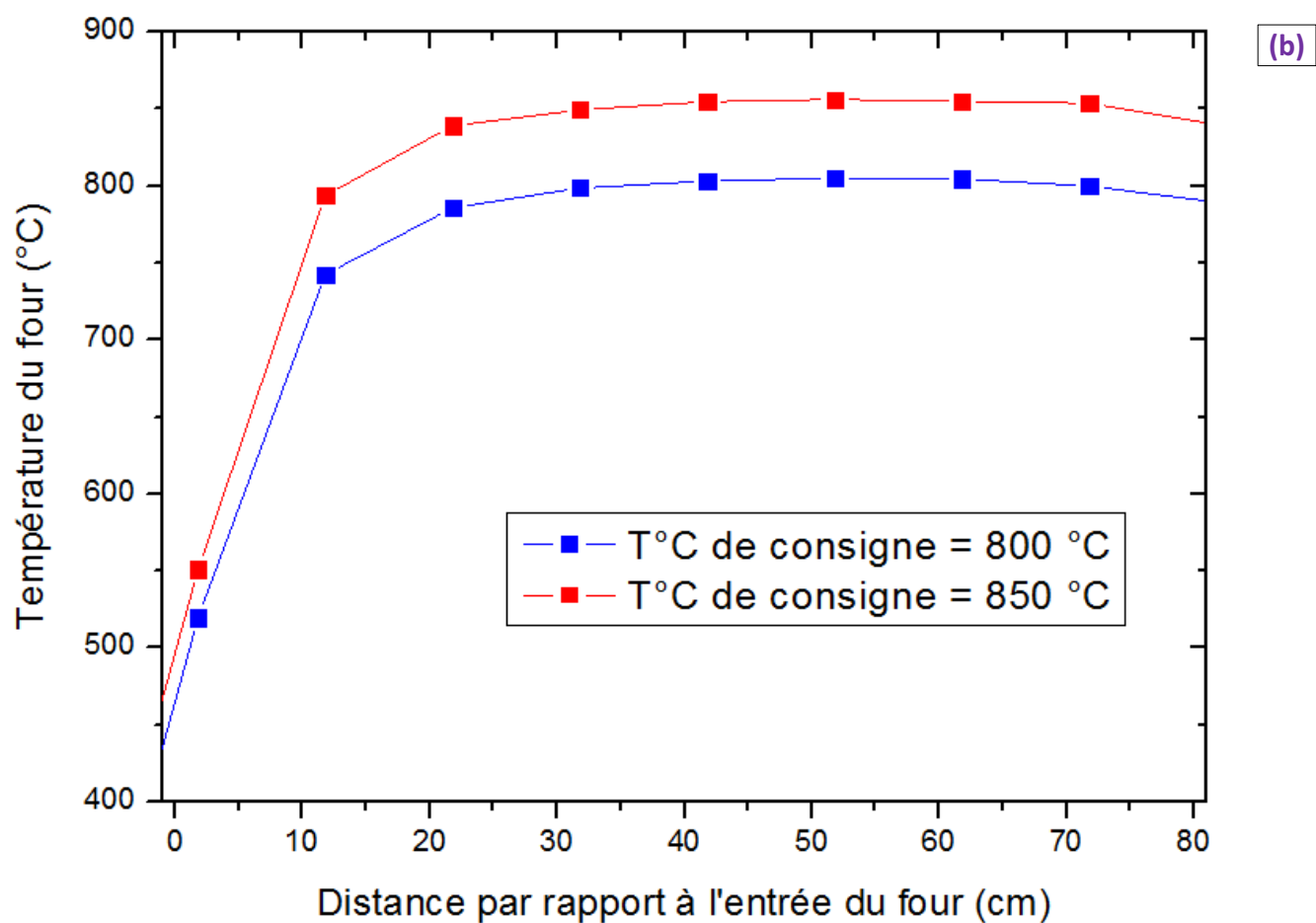
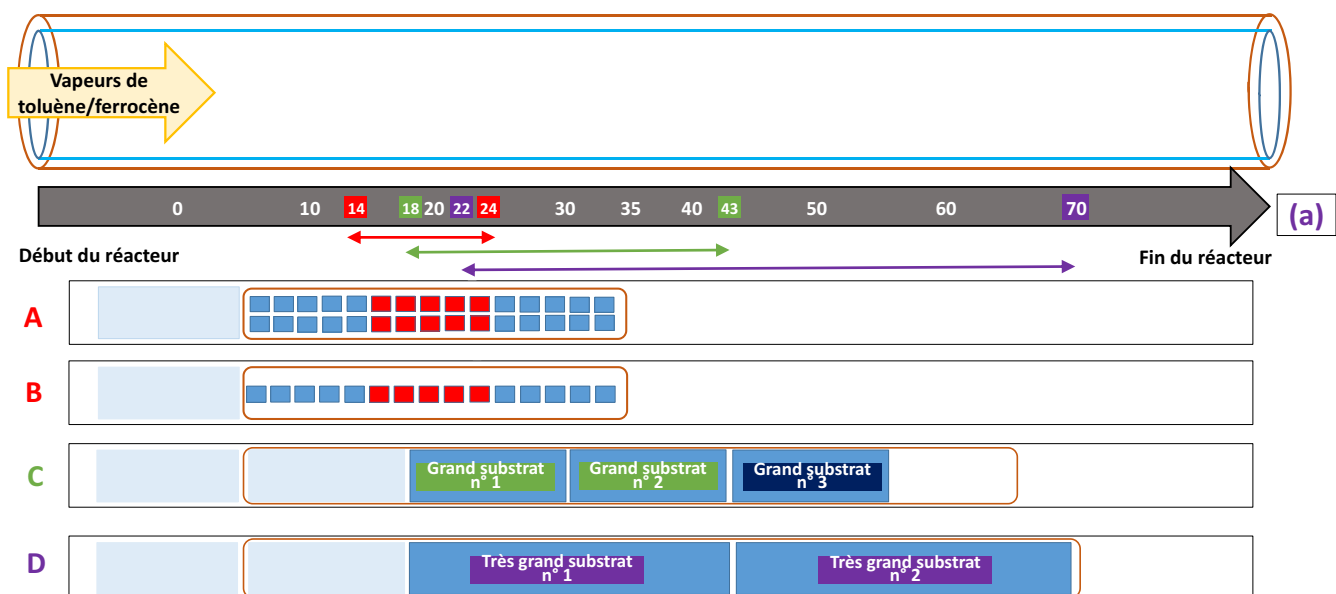
Différentes synthèses mettant en oeuvre le dispositif CVD de grande dimension ont ainsi été réalisées en vue d'obtenir des tapis de nanotubes verticalement alignés destinés à la préparation de matériaux composites à matrice époxy. L'objectif était de préparer des tapis de nanotubes sur des substrats de quartz de petites (15 x 15 mm) et grandes (120 x 50 et 250 x 50 mm) dimensions, avec une épaisseur de tapis supérieure ou égale à 1,5 mm et à 3,0 mm (respectivement pour les tapis de petites et de grandes dimensions latérales). Ces longueurs de NTCs minimales sont nécessaires afin d'assurer par la suite l'étape d'usinage et d'amincissement permettant d'aboutir à des échantillons composites dont l'épaisseur minimale atteint respectivement au moins 1,0 mm (échantillons de petite taille) et 2,0 mm (échantillons de grande taille). De plus, deux familles principales de nanotubes alignés ont été préparées : la première regroupe des tapis de NTCs alignés (appelés VACNT-50) possédant un diamètre externe moyen de l'ordre de 50 nm, la seconde inclut des tapis de NTCs alignés (appelés VACNT-25) dont le diamètre externe moyen est de l'ordre de 25 nm.

Après avoir résolu des problèmes techniques inhérents au porte-échantillon, et en s'appuyant sur des travaux antérieurs du laboratoire, deux protocoles de synthèse différenciés selon la nature du gaz porteur et la température de synthèse ont été mis en place sur le dispositif de grande dimension :

- Le premier basé sur l'utilisation de l'argon comme gaz porteur et d'une température de synthèse de 850 °C ;
- Le second recourant à l'emploi d'argon/hydrogène comme gaz porteur à une température de synthèse de 800 °C.

Un des points les plus importants était de parvenir à collecter un nombre suffisant de petits tapis de NTCs alignés le long du réacteur tubulaire (ou une surface de NTCs suffisamment étendue dans le cas de tapis de grandes dimensions) afin de disposer d'une quantité d'échantillons composites utilisables en vue d'obtenir une statistique correcte au niveau des mesures ultérieures de leurs propriétés mécaniques et thermiques. Ainsi, en utilisant les deux protocoles de synthèse, nous avons tout d'abord établi les durées de synthèse minimales permettant d'élaborer des tapis dont les épaisseurs sont spécifiées ci-dessous (voir tableau 3.1) en fonction de leurs dimensions et de leurs diamètres externes moyens souhaités. Puis, nous avons mesuré l'épaisseur des tapis le long du réacteur en identifiant la zone au niveau de laquelle celle-ci répond aux critères cités précédemment ($\geq 1,5$ mm pour les petits tapis de 15 x 15 mm, $\geq 2,5$ mm pour les grands tapis de 120 x 50 mm et $\geq 3,0$ mm pour les très grands tapis de 250 x 50 mm). L'ensemble des résultats en termes de zone utilisable pour la collecte des substrats est indiqué sur le schéma-bilan de la figure 3.13. Le résultat le plus remarquable à en déduire concerne l'extension considérable de la surface de tapis de NTCs alignés munies des épaisseurs minimales souhaitées que l'ajout d'hydrogène permet d'assurer. En particulier, une teneur volumique de 30 % d'hydrogène en volume à une température de synthèse de 800 °C permet d'obtenir une zone de collecte de l'ordre de 50 cm de long sur 5,0 cm de large pour laquelle l'épaisseur des tapis est quasi-homogène.

Précisons également que certains des tapis de VACNT-50 (Ar) (synthétisés sous argon à 850 °C) et de VACNT-25 de dimensions 15 x 15 mm subissent un traitement thermique (appelé recuit) à 2 000 °C sous argon durant 120 min. Ces échantillons seront notamment employés lors des mesures de propriétés thermiques longitudinalement à l'axe principal des NTCs comparativement à celles obtenues sur des tapis identiques à l'état brut (voir chapitre 5), aussi bien au niveau des tapis secs que des tapis recuits.



réacteur au fur et à mesure que la quantité d'hydrogène incorporée à l'argon augmenté à une température de 800 °C ;

(b) Profil thermique superposé au schéma du dessus avec des températures de consigne respectives de 800 et 850 °C.

N.B.: L'axe servant de repère normalisé est indexé par rapport à l'entrée du four ($X = 0$ cm). Les trois zones de couleurs rouge (configurations A et B), verte (configuration C) et violette (configuration D) se réfèrent aux zones au niveau desquelles les trois types de VACNT préparés respectent les conditions d'épaisseur minimales requises par le cahier des charges initial.

Tableau 3.1 : synthèse des quatre principaux types de tapis de NTCs alignés préparés par CVD d'aérosols classés suivant leurs dimensions latérales.

| | Echantillons de dimensions 15 x 15 mm | | Echantillons de dimensions supérieures ou égales à 120 x 50 mm | |
|--|--|---|---|---|
| Température (°C) - atmosphère de synthèse | 850 °C (Ar) | 800 °C (Ar / H ₂ (70 vol. / 30 vol. %)) | 800 °C (Ar / H ₂ (90 vol. / 10 vol. %)) | 800 °C (Ar / H ₂ (70 vol. / 30 vol. %)) |
| Type de VACNT | VACNT-50 (Ar) | VACNT-25 | VACNT-50 (Ar/H ₂ (10 % vol.)) | VACNT-25 |
| Epaisseur de tapis de NTCs alignés minimale souhaitée (mm) | ≥ 1,5 | ≥ 1,5 | ≥ 3,0 | ≥ 3,0 |
| Durée minimale de synthèse correspondant à l'épaisseur ci-dessus (min) | 120 | 180 | > 360 | 300 |
| Zone de sélection des tapis de NTCs alignés par rapport à l'entrée du four (cm) | {14 – 24} | {22 – 35} | {18 – 43} | {22 – 70} |
| Nombre d'échantillons par synthèse | 8 à 10 | 14 à 16 | - substrats de 120 mm de long : 2 | - substrats de 250 mm de long : 2 |

Ces différents types de tapis de VACNT étant réalisés, il est à présent important de vérifier leur distribution en diamètre et de déterminer leur diamètre externe moyen. De plus, il est nécessaire de mesurer la masse volumique des tapis de nanotubes et des NTCs individuels les constituant, d'estimer le volume occupé par les nanotubes au sein des tapis et le nombre de NTCs par unité de surface, ainsi que de procéder à une caractérisation structurale de façon à évaluer l'importance de ces critères sur les propriétés mécaniques des matériaux composites constitués de NTCs, ainsi que sur les propriétés thermiques des tapis de NTCs secs et de nanocomposites 1D.

3.2. Caractérisations physico-chimiques des différents tapis de NTCs alignés

Pour des raisons pratiques, la plupart des caractérisations physico-chimiques ont été menées sur des tapis de NTCs alignés de petite taille (15 x 15 mm), sauf dans le cas des VACNT-50 synthétisés sous 10 % vol. en hydrogène à 800 °C qui n'ont été préparés que sur des grands substrats de dimensions 120 x 50 mm. Ces caractérisations portent d'une part sur les aspects relatifs à la morphologie et aux grandeurs caractéristiques des tapis poreux de VACNT, et d'autre part sur la structure de ceux-ci. Précisons que seuls les tapis à l'état brut (majoritaires parmi tous ceux préparés) ont été caractérisés d'un point de vue morphologique étant donné l'invariance des propriétés physico-chimiques avec l'état plus ou moins cristallin de la structure des NTCs (à l'exception du taux de fer qui

devient dans cas nul à l'issue d'un tel traitement thermique) ; cela est notamment vérifié pour le diamètre externe moyen en NTCs [Pinault, 2005c]. En revanche, les NTCs à l'état brut et à l'état recuit ont tous deux été étudiés au niveau structural étant donné que le traitement thermique a une action forte sur le caractère cristallin des feuillets constituant les NTCs des différents tapis [Pinault, 2004].

Il va de soi que l'ensemble des caractérisations ont été effectuées sur les échantillons provenant des zones de croissance déterminées dans la section précédente (liée à la synthèse de tapis) et référencées sur la figure 3.13 par les flèches respectivement de couleur rouge, verte et violette.

3.2.1. Détermination de la teneur résiduelle en fer et tenue en température

Des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air ont été effectuées sur les différents types de tapis de NTCs alignés synthétisés. Les gammes de température d'oxydation (ou décomposition) sous air synthétique ainsi que les taux de fer résiduels ont ainsi été déterminés. Les courbes de perte de masse en fonction de la température ainsi que leurs dérivées respectives (c'est-à-dire respectivement $m/m_0 = f(T^{\circ}\text{C})$ et $\Delta(m/m_0)/\Delta t = f(T^{\circ}\text{C})$) sur la figure 3.14 montrent que quelle que soit la nature des échantillons de VACNT-50 ou de VACNT-25 à l'état brut de synthèse, l'allure des courbes est similaire et met en évidence une oxydation progressive qui a lieu entre 520 et 700°C (à +/- 10-20 °C près suivant les lots de NTCs).

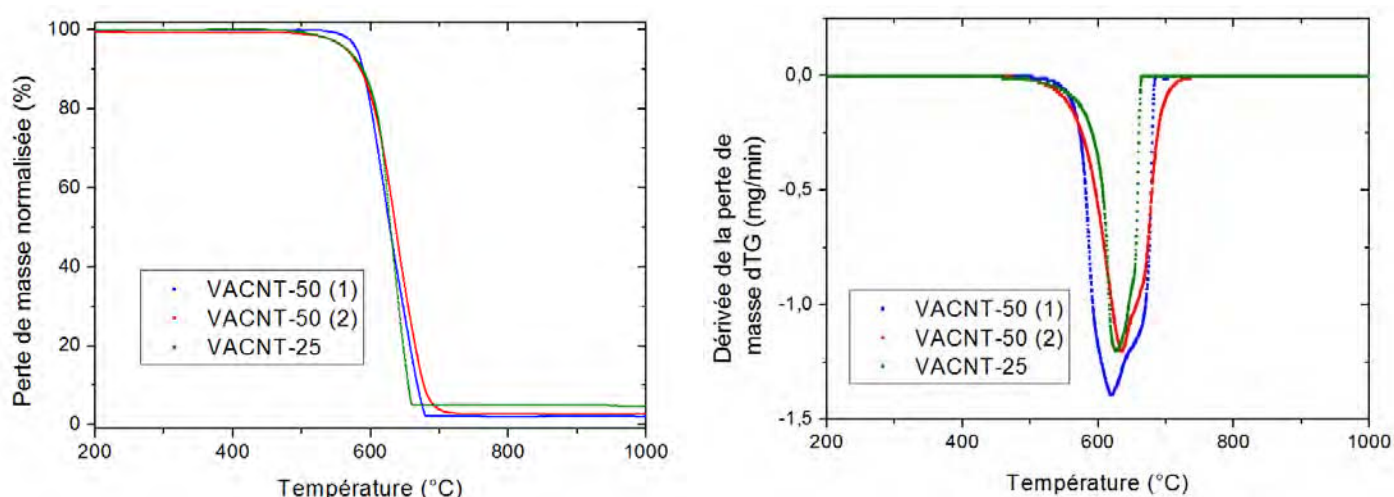


Figure 3.14: Courbe d'analyse thermogravimétrique sous air synthétique de la perte de masse et de sa dérivée par rapport à la température entre 200 et 1 000 °C superposant respectivement les trois types de tapis de NTCs alignés bruts synthétisés : les VACNT-50 (Ar), les VACNT-50 (Ar/H₂ (10 % vol.)) et les VACNT-25.

L'allure des courbes représentant la dérivée de la perte de masse normalisée est différente ainsi que les données du tableau 3.2 semblent indiquer que plus les NTCs sont obtenus avec un apport important d'hydrogène important, moins ils ont tendance à se décomposer rapidement (malgré des températures de début d'oxydation plus précoces) et plus la gamme de température à laquelle leur décomposition a lieu s'avère restreinte.

En termes de taux de fer massique résiduels, les valeurs s'avèrent plus élevées pour les VACNT-25 que pour les VACNT-50 obtenus sous 10 % d'hydrogène, eux-mêmes constitués d'une quantité plus importante de fer résiduel que les VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C. Cela peut s'expliquer par le rôle de l'hydrogène qui décompose le ferrocène à plus basse température avec un taux de décomposition plus élevé qui conduirait à une

augmentation de la teneur globale en fer. De plus, comme discuté dans la section précédente, l'hydrogène inhibe la décomposition du toluène ce qui tend indirectement à entraîner une augmentation de la teneur en fer résiduel du fait de l'augmentation du rapport fer/carbone [Castro, 2013].

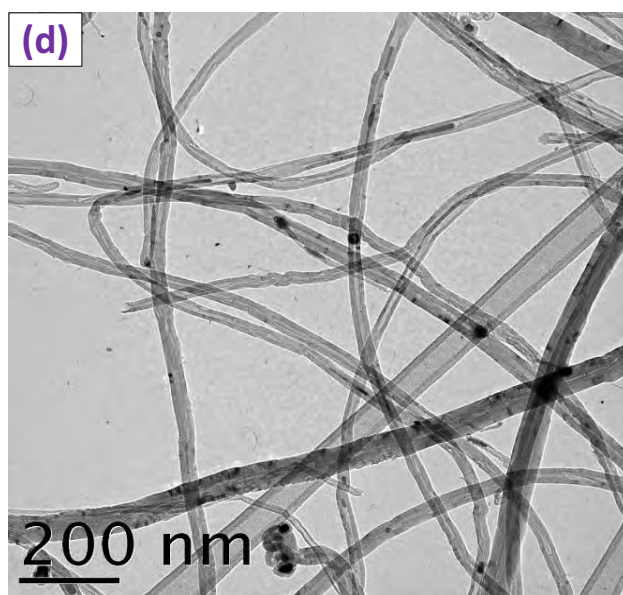
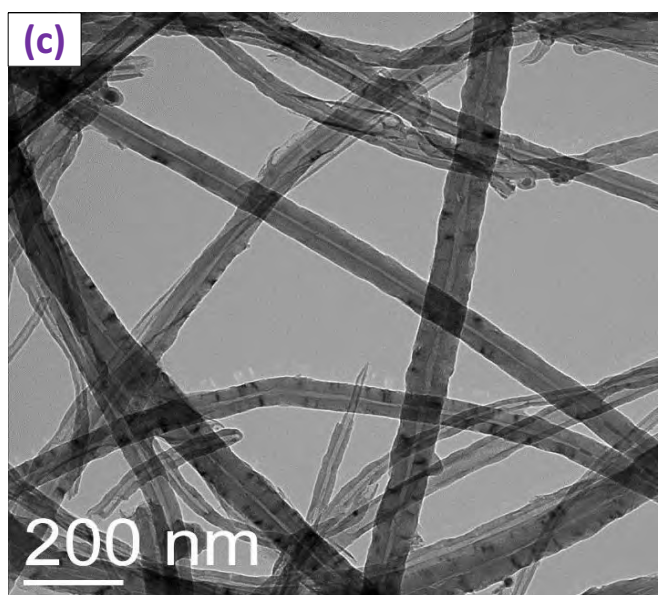
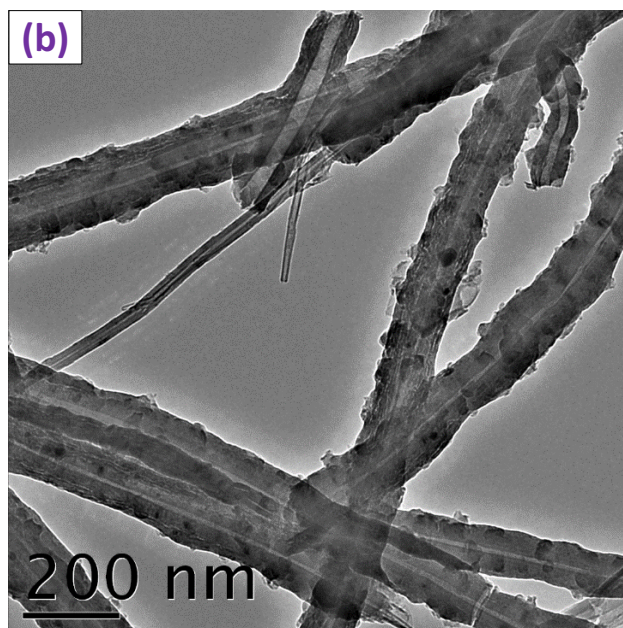
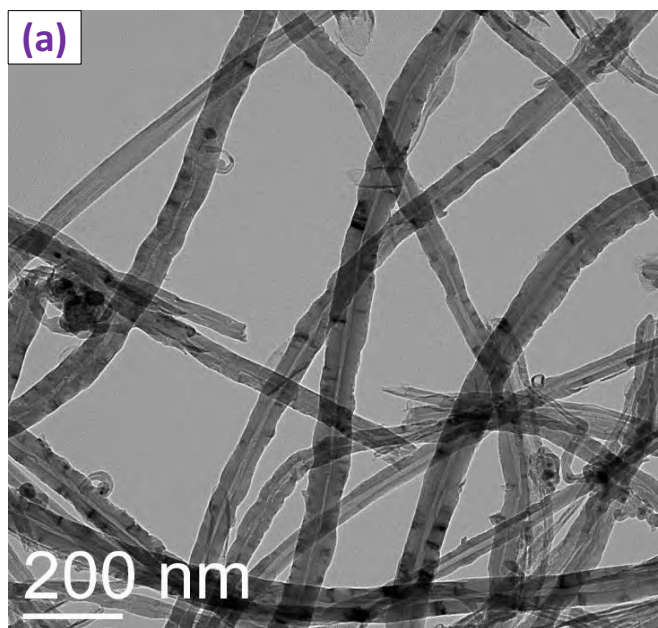
Tableau 3.2: températures caractéristiques et perte de masse moyenne des trois types de tapis de VACNT synthétisés tous trois obtenus à partir d'une solution concentrée à 2,5 % en masse de ferrocène.

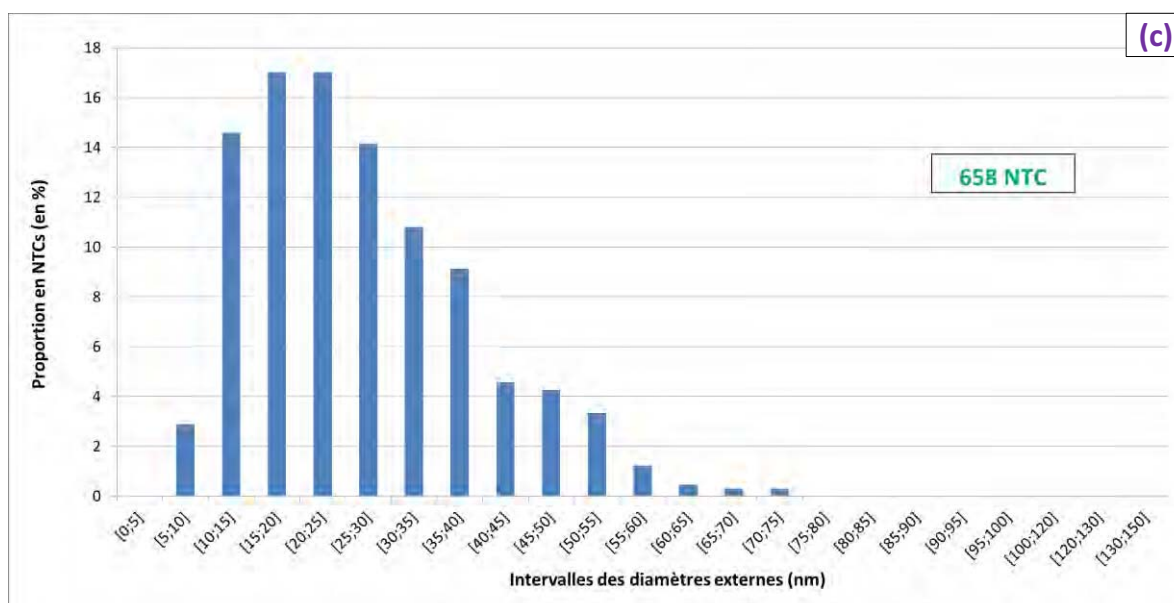
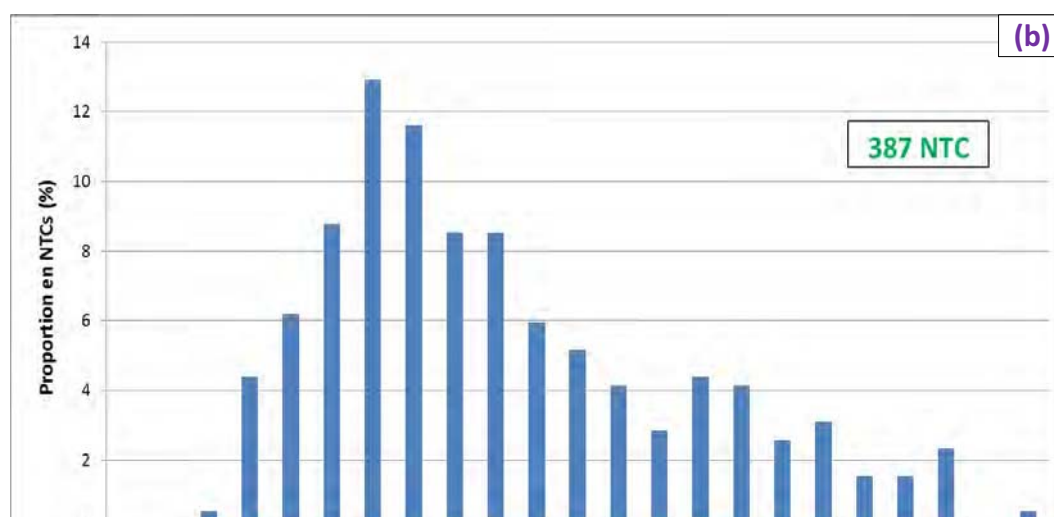
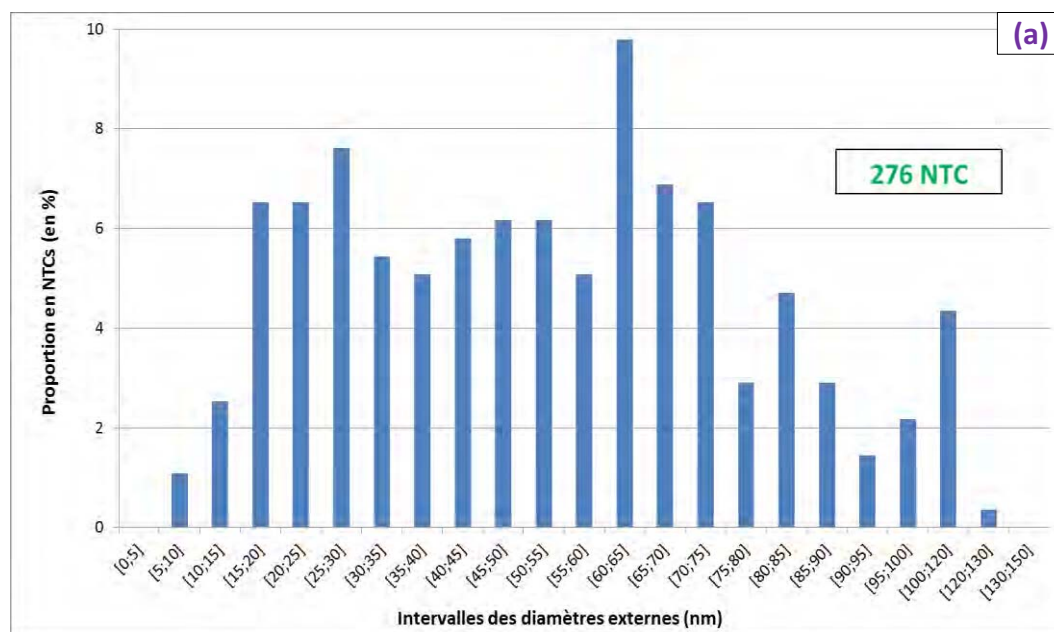
| Type de tapis de NTCs alignés | Tapis de VACNT-50 (Ar – 850 °C) | Tapis de VACNT-50 (Ar/H ₂ (10 % vol.) – 800 °C) | Tapis de VACNT-25 (Ar/H ₂ (30 % vol.) – 800 °C) |
|---------------------------------------|---|---|---|
| Température de début d'oxydation (°C) | 515 | 470 | 450 |
| Température de fin d'oxydation (°C) | 680 | 735 | 660 |
| Taux de fer résiduel moyen (% mass.) | 1,9 ± 0,6 | 2,5 ± 0,7 | 3,6 ± 1,4 |

3.2.2. Détermination du diamètre des NTCs

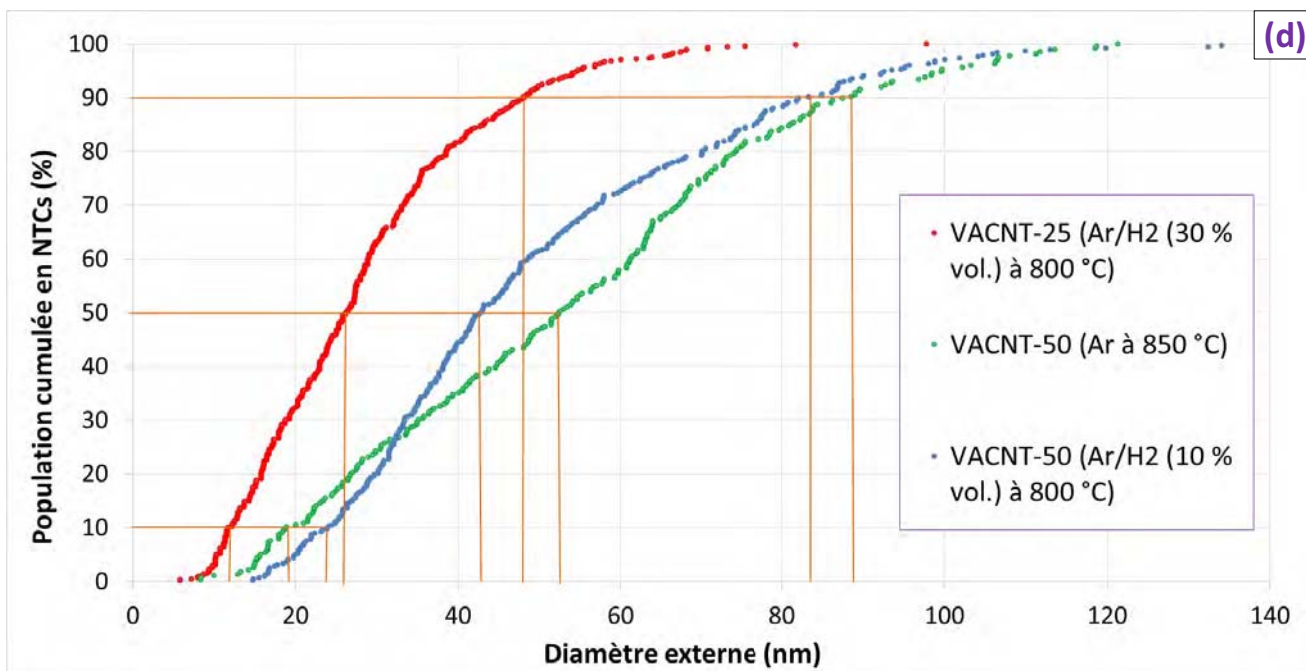
Les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) obtenus à un grossissement x 15 000 pour les trois différents types de tapis de NTCs alignés prélevés à des positions compatibles avec l'obtention d'épaisseurs supérieures ou égales à 1,5 ou 2,5 mm (voir tableau 3.1 et figure 3.13) sont présentés à la figure 3.15. Les micrographies en question mettent en évidence la présence de nanotubes multi-feuillets compte-tenu de leur diamètre externe élevé. Il est important de constater une augmentation du diamètre externe spécifique aux VACNT-50 obtenus sous Ar à 850 °C en fonction de la position le long du réacteur, tandis que les deux autres types de VACNT conservent des valeurs de diamètre externe invariantes au sein de la zone de sélection précédemment établie pour chacun d'eux. En effet, pour ces tapis de VACNT-50 collectés à des positions localisées au-delà de 20 cm (après l'entrée du four), les figures 3.15 a) et b) mettent en évidence une augmentation relativement importante et systématique du diamètre externe en l'espace de seulement quelques centimètres (valeur moyenne au moins multipliée par deux). Il faut également remarquer la présence de résidus catalytiques locaux au sein des cœurs centraux de certains NTC. Ainsi, pour la suite de l'étude, il s'avère important de ne sélectionner que les tapis de VACNT-50 dans la zone située de 14 à 20 cm après l'entrée du four au sein du réacteur afin d'éviter des variations de diamètre trop conséquentes.

Les histogrammes de distribution de diamètres externes obtenus pour les trois familles de NTCs des tapis collectés à une position donnée et reportés en figure 3.16 présentent quant à eux une allure relativement gaussienne (en particulier pour ceux des figures 3.16 (b) et (c)) quel que soit le type de VACNT, et mettent en évidence une distribution monomodale plus ou moins large en fonction du type de VACNT (allure en loi normale pour les VACNT synthétisés sous argon à 850 °C, et en log-normale pour ceux obtenus sous Ar/H₂ à 800 °C). Il est important de noter que cela reste vrai quelle que soit la position dans le réacteur dans la gamme établie au tableau 3.1. De plus, pour une même famille de tapis, les courbes de distribution cumulée sont également comparables et superposables quelle que soit leur position le long du réacteur dans la gamme indiquée au même tableau 3.1.





(d)



VACNT synthétisés.

Remarquons cependant que les distributions en diamètre externe des VACNT-50 obtenues sous argon à 850 °C présente une largeur à mi-hauteur nettement plus étendue que celle relative aux VACNT-50 synthétisés sous Ar/H₂ à 800 °C. Le tableau 3.3 recense les valeurs moyennes caractéristiques des diamètres externes et internes déterminées sur l'ensemble des tapis collectés au niveau des zones de collecte mentionnées au tableau 3.1, à savoir :

- {14 – 20 cm} après l'entrée du four pour les VACNT-50 préparés sous Ar seul à 850 °C ;
- {18 – 43 cm} après l'entrée du four pour les VACNT-50 synthétisés sous Ar/H₂ (10 % vol.) à 800 °C ;
- {22 – 70 cm} après l'entrée du four pour les VACNT-25 synthétisés sous Ar/H₂ (30 % vol.) à 800 °C ;

Précisons que la détermination des valeurs moyennes de diamètre interne ainsi que leur distributions ont nécessité l'emploi d'un MET haute résolution (grossissement x 300 000) pour l'ensemble des seuls VACNT-50 (synthétisés sous Ar à 850 °C) et VACNT-25 (voir tableau 3.3 ci-dessous et en annexe 11 à la figure 6.21) ; en revanche, les micrographies obtenues par MET simple (grossissement x 15 000) se sont avérées suffisantes (en termes de résolution d'image) pour estimer avec précision celles des diamètres externes. En dépit d'un nombre de feuillets sensiblement différent, on constate une quasi-invariance du diamètre moyen des cœurs centraux pour les deux types de NTC alignés VACNT-50 et VACNT-25.

Tableau 3.3 : Valeurs moyennes des diamètres externes, internes et déciles dix, cinquante et quatre-vingt-dix moyens établies sur l'ensemble des trois différents types de tapis de NTCs alignés synthétisés.

| Paramètres moyens | VACNT-50 (Ar à 850 °C) | VACNT-50 (Ar/H ₂ (10 % vol.) à 800 °C) | VACNT-25 (Ar/H ₂ (30 % vol.) à 800 °C) |
|---------------------------------------|------------------------|---|---|
| Diamètre externe (nm) | 48,6 ± 21,4 | 51,2 ± 19,1 | 28,0 ± 14,3 |
| Décile D10 (nm) | 22,1 ± 4,2 | 25,0 ± 2,0 | 12,5 ± 0,8 |
| Décile D50 (nm) | 45,8 ± 7,0 | 45,7 ± 3,1 | 24,6 ± 1,3 |
| Décile D90 (nm) | 79,8 ± 10,5 | 85,7 ± 2,9 | 49,0 ± 3,5 |
| Diamètres interne (nm) | 9,3 ± 2,4 | -- | 8,3 ± 3,0 |
| Nombre moyen de feuillets de graphène | 58 | 62 | 29 |

Notons que le nombre de feuillets moyen est déterminé en prenant en compte un espace inter-feuillets proche de celui du graphite (0,3354 nm) et égal à 0,34 nm.

L'ensemble des valeurs mesurées en termes de diamètre externe mettent en évidence que les tapis de VACNT-50 présentent un diamètre moyen situé autour de 50 ± 20 nm tandis que les tapis de VACNT-25 présentent un diamètre externe plus faible de l'ordre de 28 ± 14 nm. Ainsi, ces derniers sont plus fins et leur distribution en diamètre externe est plus étroite comparativement à celle des échantillons de VACNT-50 (voir tableau 3.3 et les histogrammes de la figure 3.16). La figure 3.16 (d) représentant la distribution de population cumulée en diamètre externe ainsi que les valeurs moyennes (diamètres, déciles, nombre de feuillets) qui en découlent (voir tableau 3.3) confirment cette tendance très nette, avec notamment des allures et des valeurs extrêmement proches pour les VACNT-50 qu'ils soient synthétisés sous Ar à 850 °C ou sous Ar/H₂ à 800 °C.

Le diamètre externe des NTCs étant induit par celui des nanoparticules catalytiques ([Pinault, 2004], [Pinault, 2005a], [Pinault, 2005c]), on peut également déduire des études précédentes sur le diamètre externe en NTC qu'un apport en hydrogène de l'ordre de 10 % du volume total à 800 °C (avec 90 % d'argon en volume) n'entraîne aucune diminution de la taille moyenne des particules à base de fer par rapport à celles obtenues sous argon seul à 850 °C, étant donné l'invariance du diamètre externe moyen déterminé au niveau des NTCs. En revanche, les NTCs synthétisés à partir d'une atmosphère constituée d'hydrogène possèdent une meilleure homogénéité en diamètre externe sur l'étendue de leur longueur par rapport celle des VACNT-50 obtenus sous argon à 850 °C.

Concernant les diamètres internes moyens, le tableau 6.11 (voir annexe 11) montre que les valeurs moyennes des VACNT-25 et VACNT-50 à l'état recuit s'avèrent très légèrement inférieures à celles des mêmes NTC à l'état brut (entre 1,5 et 2,0 nm de moins). Par ailleurs pour un état structural donné (brut ou recuit), les VACNT-25 présentent un diamètre interne moyen légèrement inférieur aux VACNT-50 (de l'ordre de 1,0 nm). Les valeurs de diamètre interne présentées dans le tableau 3.3 correspondent à des valeurs moyennes effectuées d'une part sur les VACNT-50 (bruts et recuits) et les VACNT-25 (bruts et recuits) sans distinction de leur structure plus ou moins cristalline.

3.2.3. Détermination de la masse volumique des tapis de VACNT et des NTC individuels

Les masses volumiques des tapis de NTCs alignés (de sections carrées ou rectangulaires) peuvent être déterminées par mesure directe de leur masse rapportée à leur volume (connaissant leur épaisseur moyenne estimée au MEB-FEG et leur dimensions latérales déterminées à l'aide d'un pied à coulisse).

Les valeurs moyennes des masses volumiques calculées sur plusieurs échantillons collectés dans les zones établies précédemment sont reportées dans le tableau 3.4. Elles montrent une différence claire entre les VACNT-50 et les VACNT-25. En effet, alors que les valeurs de masse volumique des deux types de tapis de VACNT-50 sont assez proches, les tapis de VACNT-25 présentent une masse volumique beaucoup plus faible (cf. figure 6.22 en annexe 12).

Les valeurs moyennes du tableau 3.4 montrent assez nettement une différence claire entre les trois différents types de tapis de VACNT, avec les VACNT-50 synthétisés sous argon seul à 850 °C possédant une valeur moyenne supérieure à celle des VACNT-50 obtenus sous argon/hydrogène (90 vol. % / 10 vol. %) à 800 °C, elle-même bien supérieure à celle des VACNT-25. Cela sera abordé plus loin, mais ces différences sont à la fois liées aux valeurs de masse volumique des NTCs individuels ainsi qu'à celles d'espace inter-tube moyen et de teneur volumique en NTCs.

Tableau 3.4: tableau comparatif entre les paramètres principaux propres aux trois types de VACNT-50 et de VACNT-25 synthétisés.

| | VACNT-50 (sous Ar à 850 °C) | VACNT-50 (sous Ar/H₂ (10 % vol.) à 800 °C) | VACNT-25 (sous Ar/H₂ (30 % vol.) à 800 °C) |
|--|--|--|--|
| Diamètre externe moyen (nm) | 48,6 ± 21,4 | 51,2 ± 19,1 | 28,0 ± 14,3 |
| Masse volumique moyenne du tapis de VACNTs (g/cm³) | 0,25 ± 0,07 | 0,17 ± 0,05 | 0,08 ± 0,04 |
| Masse volumique moyenne des NTCs individuels (g/cm³) | 2,00 ± 0,02 | 2,19 ± 0,02 | 1,91 ± 0,01 |
| Teneur volumique en VACNT (%) _ (Eq. 3-1) | 13,6 ± 2,6 | 9,3 ± 2,0 | 3,7 ± 1,5 |
| Densité moyenne en nombre de NTCs par unité de surface (x 10⁹ cm⁻²) _ (Eq. 3-2) | 7,7 ± 1,9 | 5,6 ± 1,4 | 7,5 ± 2,8 |
| Espace inter-tube (diamètre moyen) (nm) _ (Eq. 3-3) | 65,7 | 82,9 | 87,6 |
| Porosité "intra-tube" des cœurs centraux (%) _ (Eq. 3-4) | 0,52 ± 0,13 | 0,37 ± 0,08 | 0,41 ± 0,15 |

Les valeurs de masse volumique des NTCs individuels alignés constituant les tapis ont été déterminées par pycnométrie hélium. On constate que les VACNT-50 obtenus sous Ar possèdent une masse volumique moyenne légèrement plus élevée que celles des VACNT-25, ce qui est cohérent étant donné que le nombre de feuillets les constituant est environ deux fois plus important. Par ailleurs concernant les VACNT-50 individuels obtenus sous Ar/H₂ (10 % vol.) à 800 °C, la valeur moyenne de masse volumique obtenue se trouve légèrement plus élevée que celle des VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C, alors qu'elle devrait en toute rigueur être comparable étant donné leurs diamètres externes moyens et leurs déciles extrêmement proches (cf. tableau 3.3). Cela peut s'expliquer par le fait qu'elle résulte de la moyenne effectuée sur uniquement deux échantillons, contrairement aux deux premiers cités pour lesquels la masse volumique résulte d'une moyenne bien plus fiable effectuée sur au moins une dizaine d'échantillons distincts.

La teneur volumique en NTCs dans les tapis peut être calculée en effectuant le rapport entre la masse volumique du tapis de NTCs alignés et la masse volumique des NTCs individuels constituant ces mêmes tapis. En effet, si l'on raisonne sur un volume égal à un centimètre cube, les équations suivantes conduisent à ce ratio :

$$\Psi \text{ volum. en NTCs (\%)} = \frac{\text{Volume total en NTCs}}{\text{Volume total du tapis}} = \frac{N \text{ (total de NTCs du tapis)} \times \text{Volume d'un NTC}}{\text{Volume total du tapis}}$$

Or, le nombre de NTCs constituant un tapis de NTCs donné peut s'exprimer de la manière suivante :

$$N \text{ (total de NTCs du tapis)} = \frac{\text{Masse totale du tapis de NTCs alignés}}{\text{Masse d'un NTC du tapis}}$$

$$N \text{ (total de NTCs du tapis)} = \frac{\text{Masse totale du tapis de NTCs alignés}}{\text{Masse volumique (1 NTC)} \times \text{Volume (1 NTC)}}$$

$$\text{Donc } \psi \text{ volum. en NTCs} = \frac{\text{Masse totale de NTCs du tapis}}{\text{Masse volumique (1 NTC)} \times \text{Volume total du tapis}}$$

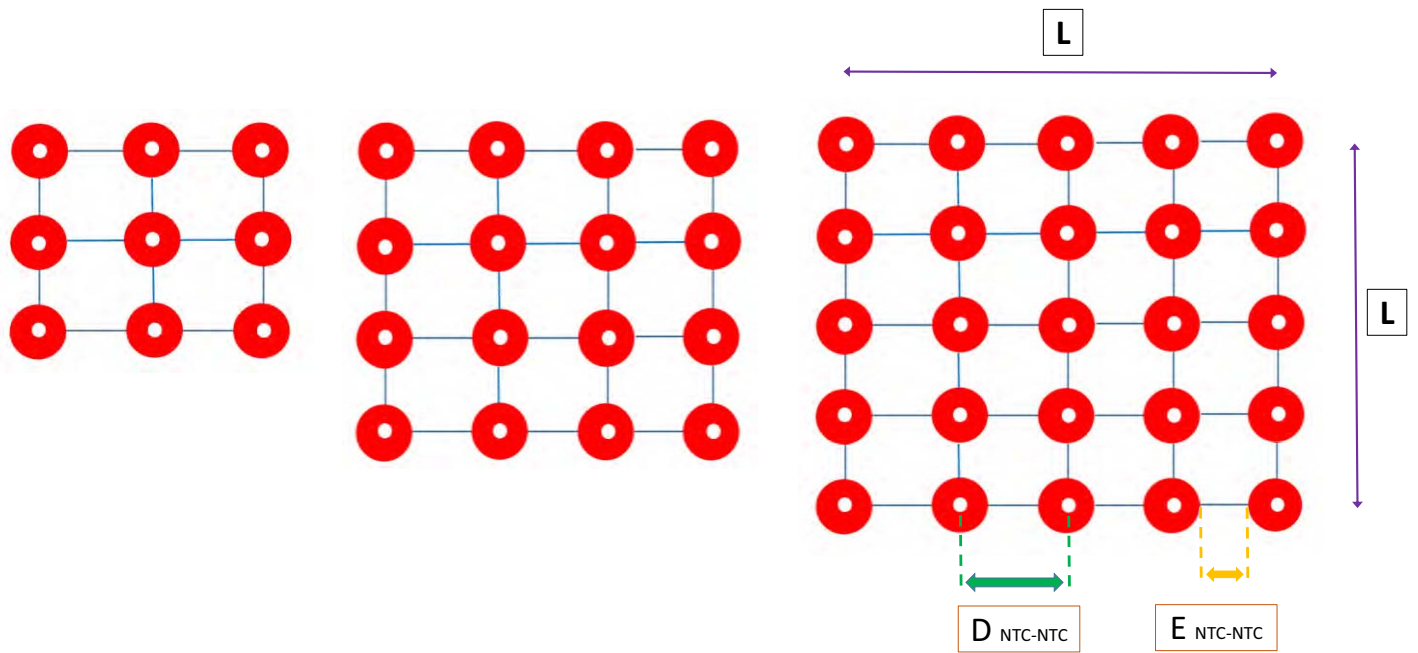
$$\psi \text{ volum. en NTCs (\%)} = \frac{\text{Masse volumique du tapis de NTCs alignés}}{\text{Masse volumique d'un NTC}} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

En considérant la formule (Eq. 3.1), la teneur volumique moyenne en NTCs de chacun des trois types de tapis de NTCs alignés est déterminée en effectuant la moyenne sur plusieurs tapis (aux épaisseurs homogènes et de dimensions 15 x 15 mm) collectés dans la zone déterminée précédemment (tableau 3.1 et figure 3.13). Les valeurs du tableau 3.4 permettent de constater que les valeurs obtenues varient en fonction du type de tapis de VACNT. En particulier, la fraction volumique moyenne en NTC de ceux constitués de VACNT-25 est au moins trois fois plus faible que celle des VACNT-50. Concernant les tapis de VACNT-50, la teneur volumique en NTC est sensiblement différente en fonction de leur synthèse sous Ar (à 850 °C) ou sous Ar/H₂ (à 800 °C). Ces variations de teneur volumique sont étroitement liées au diamètre externe moyen des NTCs qui s'avère bien supérieur dans le cas des VACNT-50 comparativement à celui VACNT-25.

De plus, la densité en NTCs dans les tapis exprimée en nombre de NTCs par unité de surface peut être calculée de manière précise en effectuant le rapport de la masse totale du tapis sur la masse moyenne d'un NTC, cette dernière étant égale au produit de la masse volumique moyenne des NTCs individuels par le volume moyen des NTC constituant les tapis.

$$\text{Densité surfacique en NTCs (cm}^{-2}\text{)} = \frac{\text{Masse (tapis de VACNTs)}}{[\text{Masse (1 NTC moyen de la tapis)} \times \text{Surface (tapis de VACNTs)}]} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

Précisons que les valeurs moyennes de densité surfacique en NTCs, de masse volumique de tapis et de de NTC individuels les constituant ont été obtenues sur une majorité de tapis à l'état brut n'ayant pas subi de recuit, par conséquent elles tiennent également compte de la présence de résidus catalytiques au sein de leurs cœurs centraux (cf. taux de fer établis par ATG sous air au tableau 3.2). L'annexe 13 propose par ailleurs une seconde méthode complémentaire permettant de vérifier la fiabilité de ces valeurs au niveau de quelques tapis de VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C.



Soit en isolant le terme relatif à l'espace inter-tube :

$$E_{\text{NTC-NTC}} = (N_{\text{NTC/surface}})^{-0,5} - \emptyset_{\text{Ext. NTCs}} \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Cette expression (Eq. 3-3) très simple permet donc d'aboutir aux valeurs moyennes des espaces inter-tubes des trois types de tapis de VACNT (voir tableau 3.4) uniquement à partir des valeurs moyennes de densité surfacique en nombre de NTC et du diamètre externe moyen en NTC.

Ainsi les valeurs calculées correspondant aux espacements inter-tubes vides sont comparables (respectivement égales à 82,9 et 87,6 nm) pour les VACNT-50 synthétisés sous Ar/H₂ et pour les VACNT-25 (tous deux à 800 °C), ce qui est cohérent avec les valeurs de densité surfacique moyenne en NTC et de diamètre externe moyen en NTC toutes deux très voisines de ces deux échantillons. Les tapis de VACNT-50 synthétisés sous Ar (à 850 °C) présentent quant à eux un espace inter-tube moyen plus faible (environ 65,7 nm) compte-tenu de la densité surfacique moyenne en NTC qui est la plus élevée parmi les trois échantillons et du diamètre externe moyen qui s'avère très proche de l'échantillon de VACNT-50 synthétisé sous Ar/H₂.

Etant donné que les NTCs sont fermés à leurs extrémités à l'état brut, la porosité fermée correspondant au volume poreux occupé par les cœurs centraux vides des NTCs (volume « intra-tube ») peut être exprimée selon la formule suivante :

$$\text{Porosité « intra-tube » (\%)} = 100 \times \frac{N (\text{NTC du tapis}) * V_{\text{moyen}} (\text{cœur central d'1 NTC})}{V_{\text{total}} (\text{tapis de VACNT})} \quad (\text{Eq. 3-4})$$

avec N (NTC du tapis) le nombre total de NTC constituant un tapis de surface donnée qu'il est facile de déterminer à partir de la densité surfacique en NTC, et V_{moyen} (cœur central d'1 NTC) le volume du cœur central d'un NTC représentatif déterminé à partir des valeurs de diamètre interne établies au tableau 3.3 (on fera l'hypothèse d'un diamètre interne identique entre les deux types de VACNT-50)

Une hypothèse requise pour pouvoir appliquer cette formule repose sur le fait que l'ensemble des NTCs soient totalement dépourvus de résidus catalytiques, ce qui est seulement respecté dans le cas des nanotubes recuits pour lesquels la quasi-totalité du fer présent dans les cœurs centraux des NTCs est éliminée. Les valeurs moyennes du volume correspondante à la porosité fermée (ou intra-tube) indiquent une proportion de pores fermés très faible (inférieure à 0,60 % pour l'ensemble des échantillons) comparativement à l'ensemble du volume poreux inter-tube extrêmement majoritaire pour l'ensemble des trois types de tapis de NTC alignés.

En conclusion, dans les conditions de synthèse utilisées à savoir notamment l'utilisation d'un dispositif CVD de grandes dimensions, l'emploi d'atmosphères et de températures de synthèse différentes n'ont que très peu d'influence sur la densité en nombre de NTCs par unité de surface.

L'apport de 10 % d'hydrogène en volume à 800 °C a pour effet d'abaisser relativement faiblement la teneur volumique en NTCs par rapport aux tapis des synthèses de VACNT-50 effectuées sous argon à 850 °C, mais en conservant un diamètre externe moyen inchangé. L'apport de 30 % en hydrogène à 800 °C entraîne en revanche un abaissement considérable du diamètre externe moyen, de la masse volumique de tapis en même temps qu'une augmentation de l'espace inter-tube et du taux de fer massique résiduel.

Ainsi, pour la suite de l'étude visant à préparer des matériaux composites à matrice organique constitués de tapis de NTC alignés et à mesurer leurs propriétés thermiques et mécaniques respectives, nous disposons de trois types d'échantillons dont la densité en nombre de NTC par unité de surface est comparable alors que le diamètre des NTCs les constituant et donc leur teneur volumique sont différents. Ceci va donc permettre, par la suite, d'évaluer et de discuter les propriétés en fonction de ces deux caractéristiques. Notons également que l'espace inter-tube vide est comparable si ce n'est légèrement plus faible pour les tapis de VACNT-50 synthétisés sous argon.

3.2.4. Etude de la structure des différents types de tapis de VACNT

La structure des nanotubes en termes de qualité cristalline (présence plus ou moins marquée de défauts structuraux) peut avoir une influence importante sur les propriétés thermiques et mécaniques. C'est la raison pour laquelle la morphologie et la structure des nanotubes ont été étudiées en utilisant différentes techniques complémentaires (MEB, MET HR et spectroscopie Raman).

i) Caractérisation morphologique par MEB-FEG

Des observations qualitatives au MEB-FEG le long de la tranche des trois types de tapis de VACNT à un grandissement identique ($\times 100\,000$) ont été effectuées, sur des zones situées proches de la base du tapis (c'est-à-dire au voisinage du substrat), au milieu et proche du sommet (zone la plus éloignée du substrat). Par la suite chacune de ces zones sera respectivement appelée « zone du bas », « zone du milieu » et « zone du haut » du tapis.

Les observations MEB de la surface supérieure des tapis de NTCs (figure 3.18) mettent en évidence la présence de NTCs enchevêtrés et comportant des impuretés sous forme de particules, comme montré dans les travaux de Pinault et al. et de Castro et al. [Pinault, 2005a], [Castro, 2010].

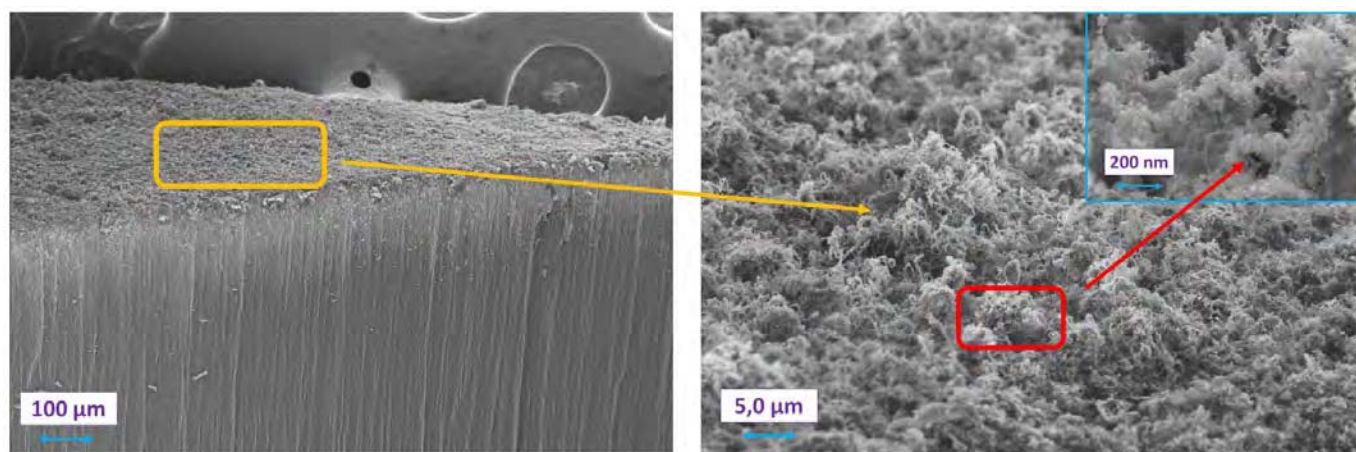
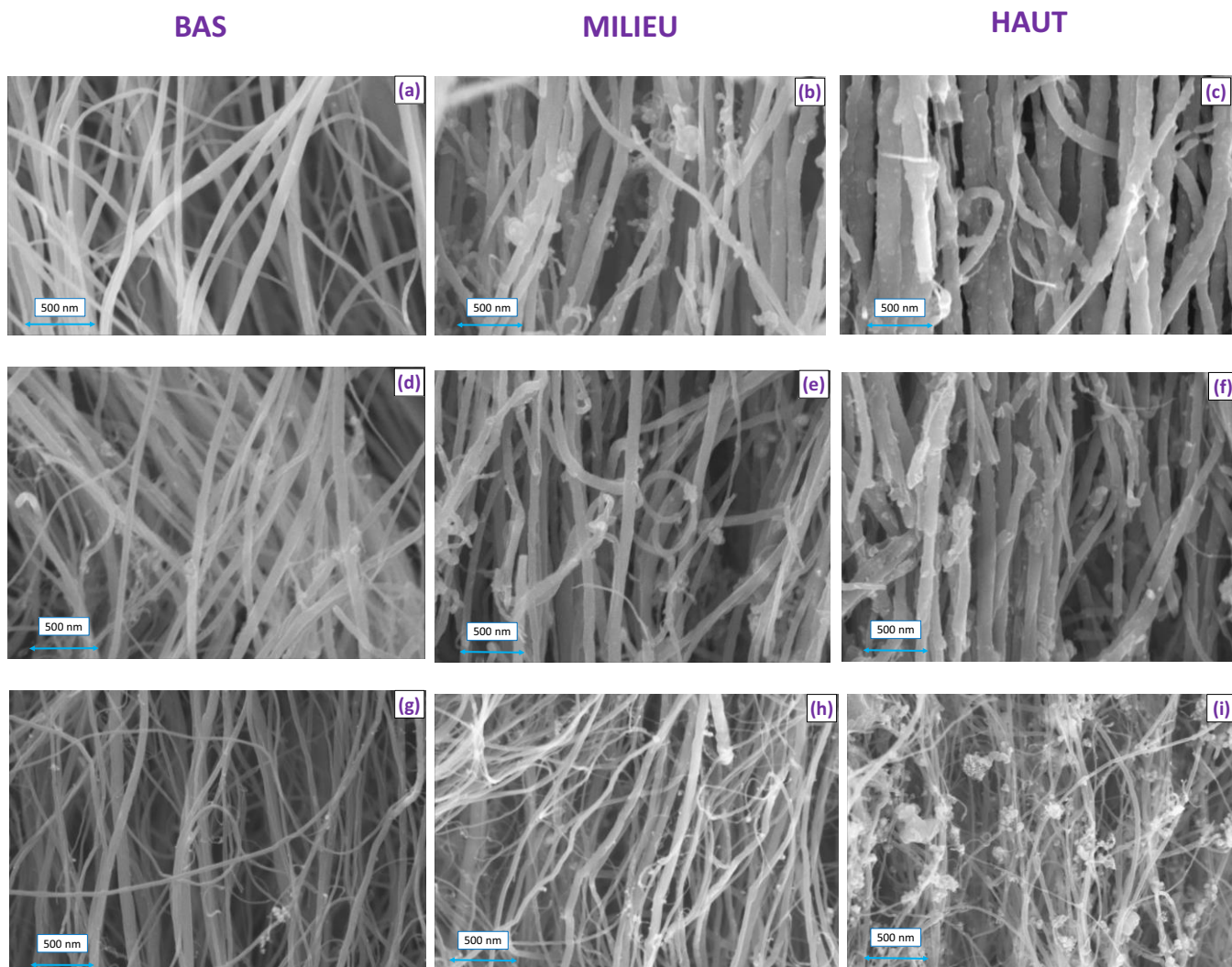


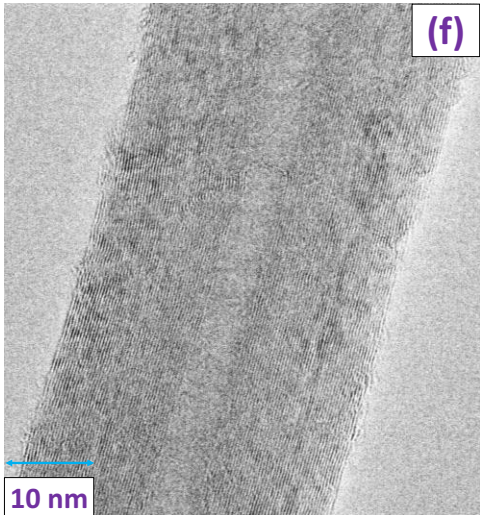
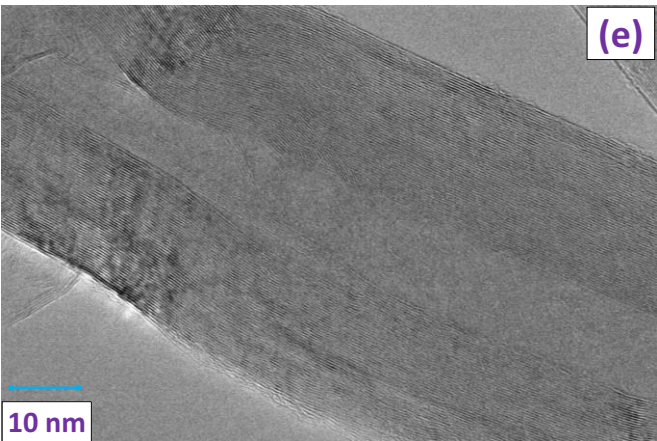
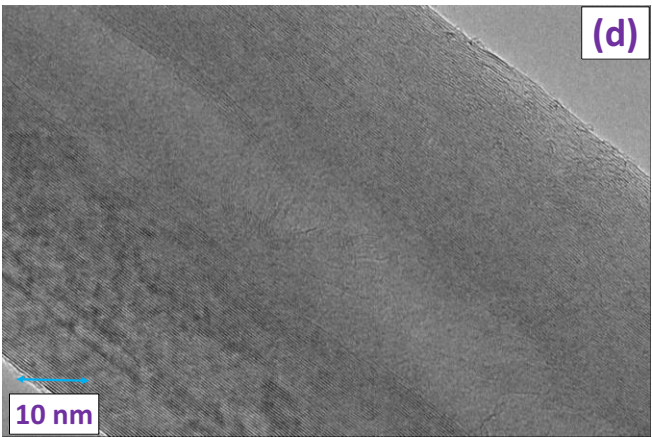
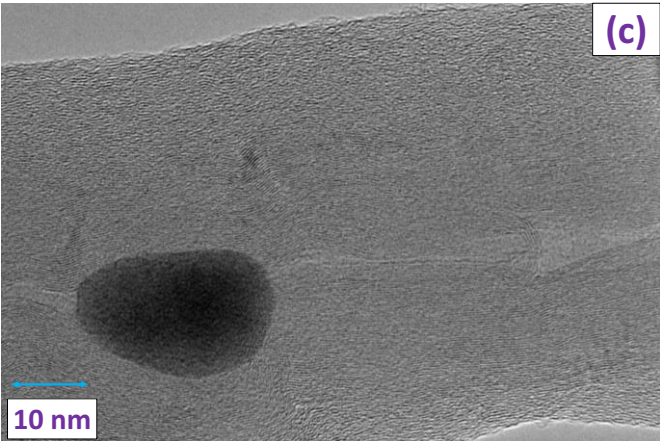
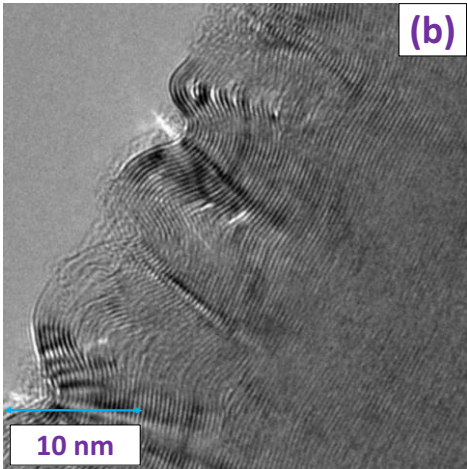
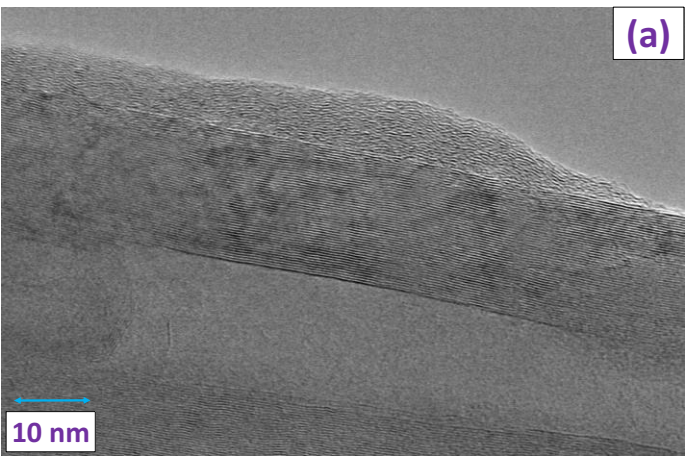
Figure 3.18: cliché à faible et fort grossissement du sommet d'un tapis de NTCs alignés VACNT-50 (synthèse de 300 min sous 10 / 90 vol. de H_2 / Ar à 800°C sous un débit de 3,0 L/min).

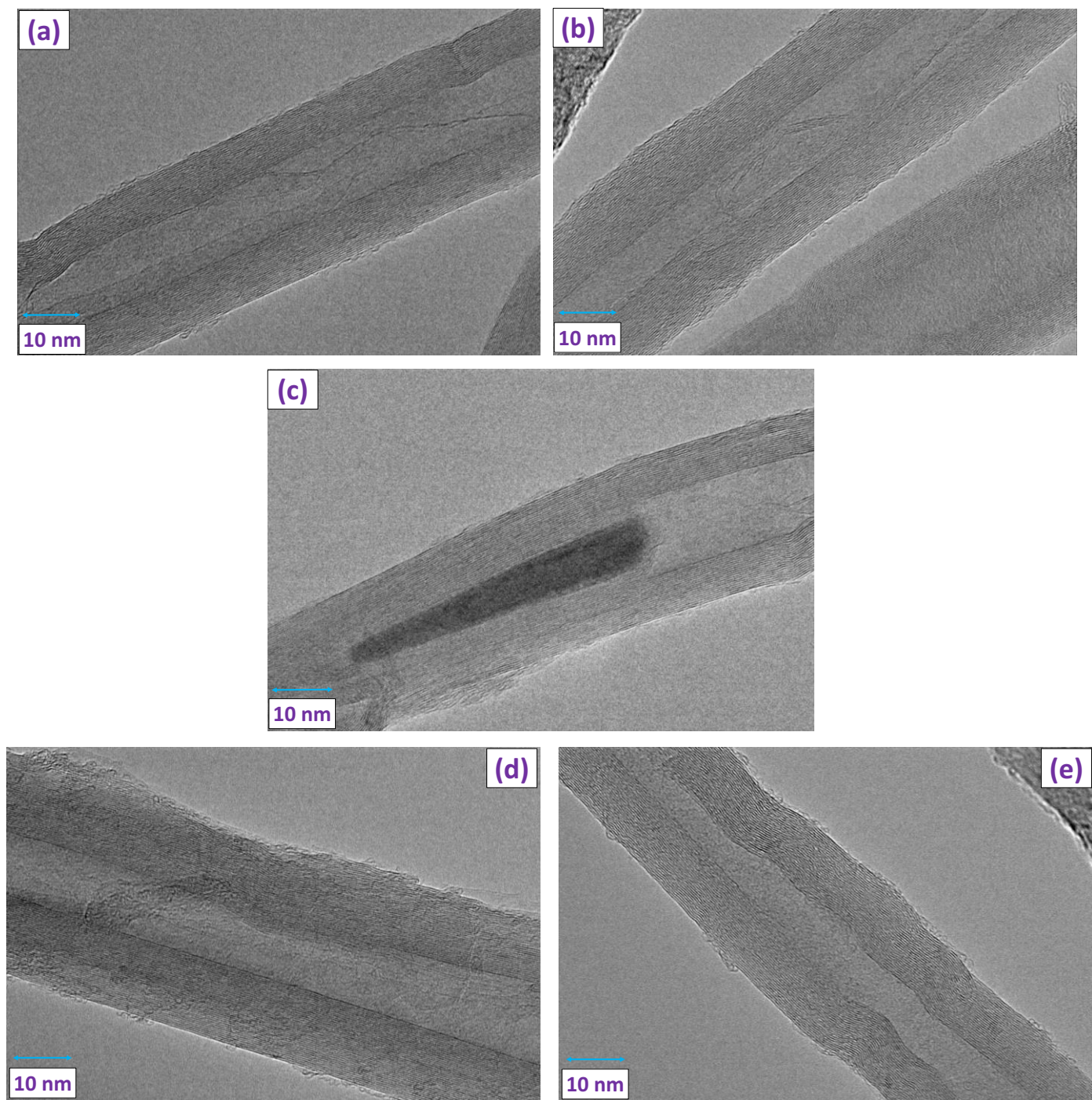
Les micrographies de la figure 3.19 (a)-(b)-(c) montrent de façon claire une augmentation progressive et importante du diamètre externe apparent moyen des VACNT-50 bruts synthétisés sous argon au fur et à mesure que l'on part du bas de la tranche du tapis de NTCs alignés. Le diamètre externe moyen, d'environ 50 nm en bas du tapis, est ainsi multiplié au moins par deux une fois arrivé au haut du tapis (pour des épaisseurs d'au moins 2,0 mm). La structure des nanotubes sera par la suite investiguée par MET à haute résolution de façon à caractériser la couche de matériau apparaissant en surface des nanotubes et surtout présente en haut du tapis. Qualitativement parlant, il semble également que plus la durée de synthèse est importante, plus l'augmentation de diamètre externe en haut des tapis est élevée.

Il est important de noter que cet élargissement du diamètre externe est uniquement vérifié par observation MEB lorsque la durée de synthèse est supérieure ou égale à 90 minutes (c'est-à-dire pour des temps de synthèse longs). Les précédents travaux de Pinault et al., Castro et al. et Roussel et al. avec des NTCs alignés de longueur inférieure à 1,0 mm n'ont en effet pas permis de conclure à une telle augmentation du diamètre externe des NTC en haut des tapis [Pinault, 2005c], [Castro, 2009], [Roussel, 2012].

Concernant les VACNT-50 bruts synthétisés sous Ar/H₂ (90/10 % vol.), les clichés MEB (figure 3.19 (d)-(e)-(f)) montrent une tendance similaire d'augmentation du diamètre des NTC vers le haut des tapis. Toutefois, cette augmentation reste moins marquée. Enfin contrairement aux deux lots de VACNT-50, les tapis de VACNT-25 ne présentent pas quant à eux d'augmentation de diamètre externe lorsque l'on balaye l'épaisseur au MEB-FEG de la







Au vu des clichés de MET haute résolution (figures 3.20 et 3.21) qui permettent de visualiser la structure des NTCs individuels constituant les tapis de VACNT-50 et de VACNT-25 à la fois bruts de synthèse et recuits à haute température, on peut remarquer :

- que les NTCs bruts présentent du carbone désorganisé sur leur surface, matérialisé sur les clichés par la présence d'unités structurales de base (USB) présentes sur les feuillets de graphène les plus externes constituant les NTCs ;
- la présence de défauts structuraux au sein des plans de graphène constituant les NTCs de diamètre élevé et se manifestant sous forme de courbures au niveau des plans de graphène ;
- une différence assez nette entre les NTCs bruts de synthèse et les NTCs identiques à l'état recuit, ces derniers ne comportant quasiment plus de carbone désorganisé.

Notons par ailleurs une distinction très nette entre les diamètres externes des VACNT-50 et des VACNT-25 mise en évidence par la différence du nombre de feuillets de graphène (environ deux fois plus faible pour les VACNT-25 par rapport aux VACNT-50), indépendamment de l'état cristallin des NTCs dispersés. Ceci est en accord avec les observations MET mentionnées précédemment ayant permis d'évaluer la distribution en diamètre externe et le diamètre moyen (figures 3.15, 3.16 et tableau 3.3).

On peut donc en déduire que les VACNT-25 bruts présentent très peu de carbone désorganisé et de défauts structuraux, et que le recuit n'améliore donc que très peu une structure déjà bien cristalline. En revanche, ce n'est pas du tout le cas des VACNT-50 bruts obtenus sous argon au niveau desquels la structure s'avère à la fois désorganisée et défectueuse, et au niveau de laquelle le traitement thermique a un effet bien plus important que pour les VACNT-25.

Concernant les VACNT-50 synthétisés sous argon/H₂ (90 vol. % / 10 vol. %) à 800 °C, une étude similaire n'a pas pu être réalisée, que ce soit sur des échantillons à l'état brut ou à l'état recuit. Il serait de fait intéressant de vérifier que ces VACNT-50 à l'état brut possèdent un nombre de défauts moins élevé ainsi qu'une structure mieux cristallisée que celle des VACNT-50 synthétisés uniquement sous argon à 850 °C du fait de la présence d'hydrogène réducteur au cours de leur synthèse.

iii) Analyse structurale par spectroscopie Raman

Pour compléter ces caractérisations au niveau de la structure le long de la tranche des différents types de tapis obtenus, une étude en spectroscopie Raman a été effectuée entre 800 et 3 500 cm⁻¹ sur trois zones distinctes de la tranche de chaque tapis de NTCs alignés d'épaisseur minimale 1,5 mm: en bas (correspondant à la zone proche du substrat de croissance), au milieu et en haut du tapis de NTCs alignés. Pour chaque famille de tapis, les tapis bruts de synthèse et recuits ont été analysés.

La figure 3.22 représente les spectres Raman des trois types de VACNT avec un spectre par zone d'analyse : bas, milieu et haut du tapis de NTC. Les pics principaux caractéristiques des nanotubes multi-feuillets et présents sur l'ensemble des spectres sont :

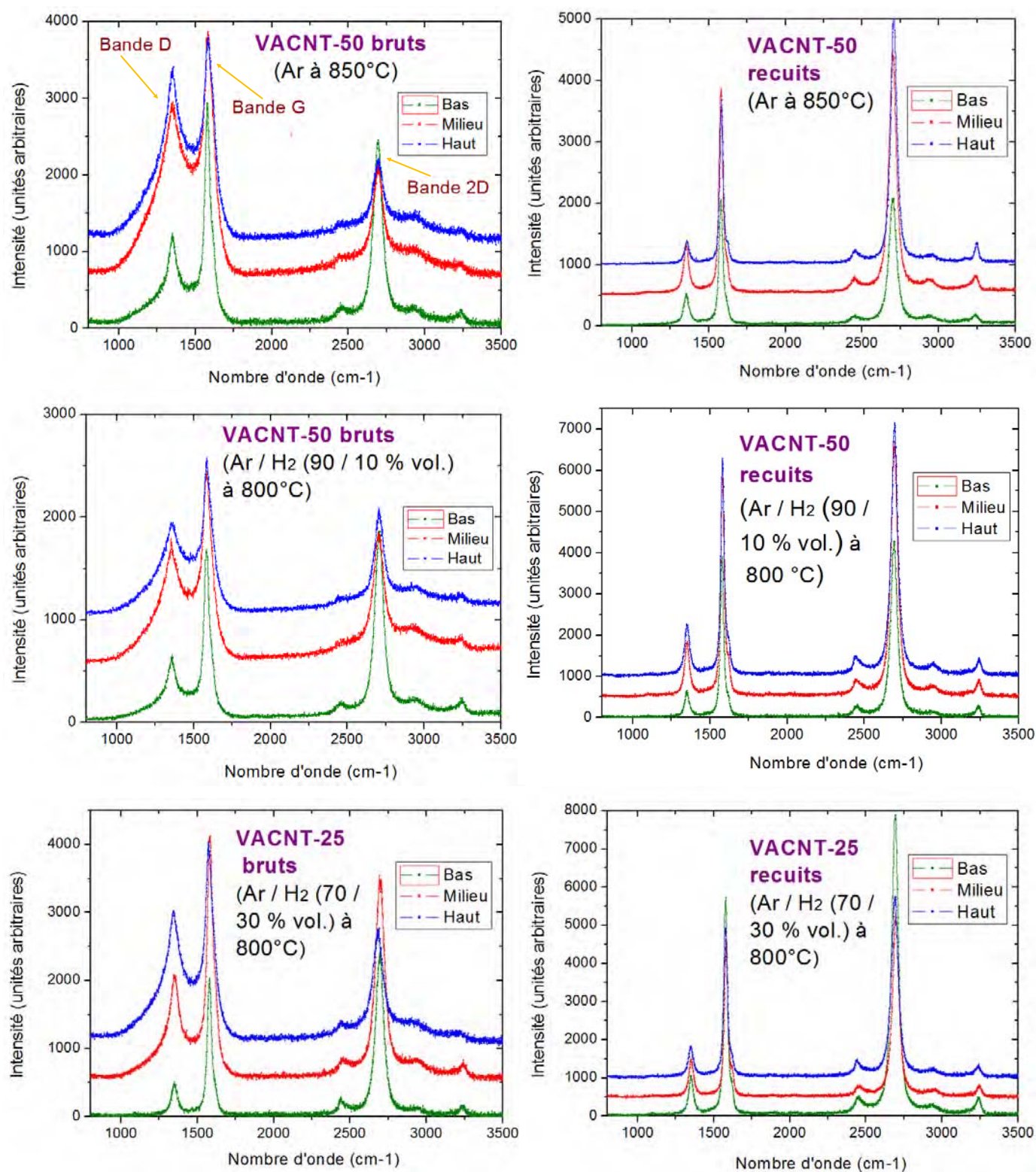


Figure 3.22: spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ m}$) des trois types de tapis de VACNT-50 (synthétisés sous argon à 850 °C et sous Ar/H₂ (90 % vol. / 10 % vol.) à 800 °C) et de VACNT-25 (synthétisés sous Ar/H₂ (70 vol. % / 30 vol. %) à 800 °C), à l'état brut et recuit et pour trois positions distinctes (volontairement espacées de 500 unités arbitraires en ordonnée) au niveau de la tranche de chaque tapis de NTCs alignés (entre 800 et 3 500 cm⁻¹) ;

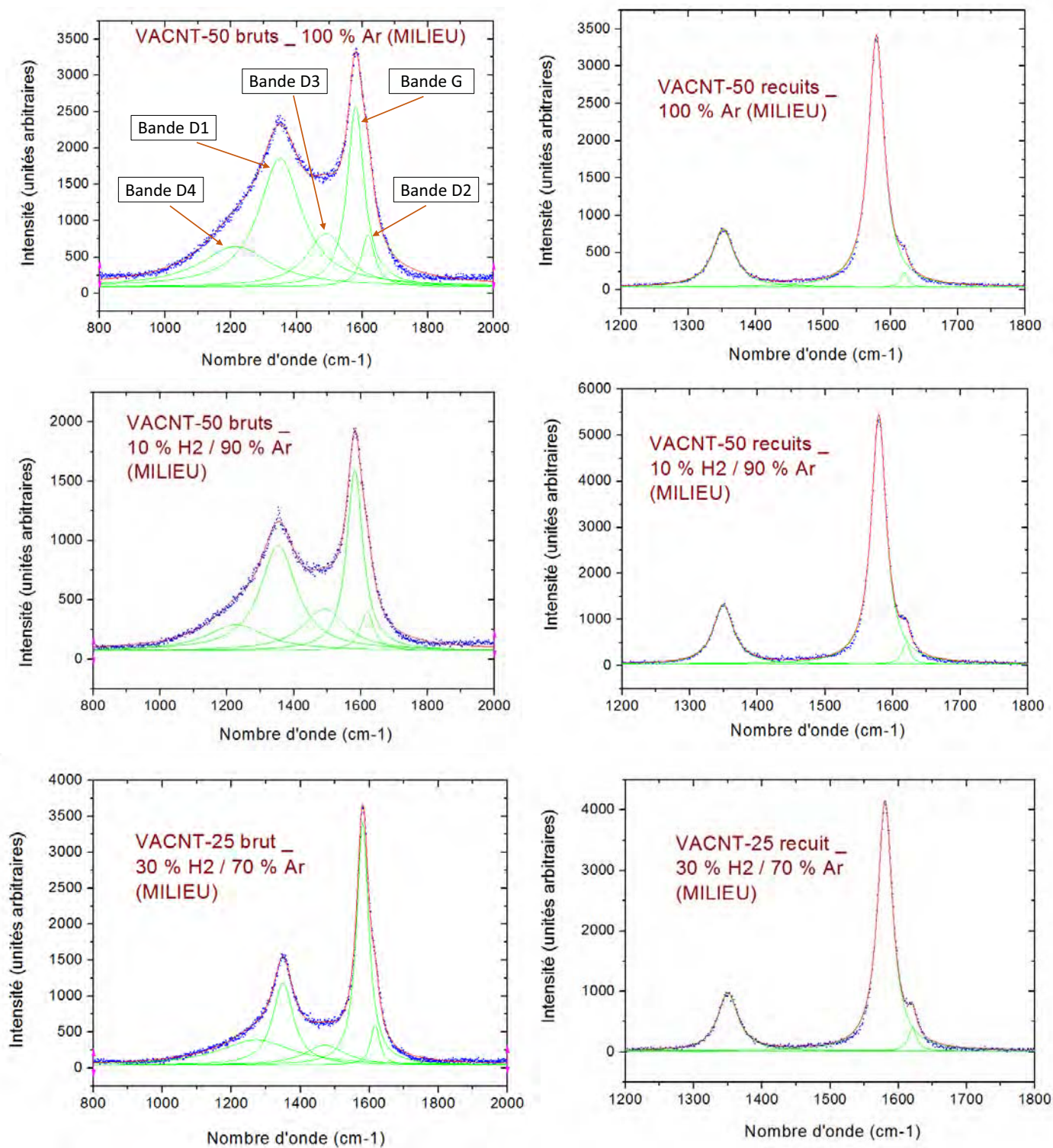
- Pour la partie des bandes issues de la résonance au premier ordre dans le domaine 800 à 1800 cm^{-1} :
 - La bande D située à 1354 cm^{-1} est un mode double résonant, lié principalement à des défauts dans la structure du réseau d'atomes de carbone. Ce mode se retrouve également dans le graphite [Tuinstra, 1970]. Son intensité augmente avec le nombre de défauts.
 - La bande G située à 1580 cm^{-1} correspond aux modes de vibration tangentielle dans le plan des atomes de carbone.
- Pour la partie des bandes issues de la résonance au second ordre dans le domaine 2000 à 3500 cm^{-1} :
 - La bande 2D située à 2700 cm^{-1} est un mode harmonique du mode D qui est, quant à elle, indépendante des défauts et qu'on retrouve dans des structures graphitiques parfaites [Tuinstra 1970], [Castro 2010].

Précisons que tous les spectres Raman de la figure 3.22 ci-dessus ont été tracés sans aucun traitement de normalisation par rapport à la ligne de base. Au vu de ces spectres Raman, il est important de noter que les NTCs à l'état brut conduisent à des spectres Raman beaucoup plus bruités que ceux des NTCs recuits, et ce quelles que soient leurs conditions de synthèse (c'est particulièrement le cas pour les VACNT-50 obtenus sous argon à 850 °C). Pour les NTCs bruts, les bandes principales D, G et 2D possèdent en outre une largeur à mi-hauteur significative, alors que pour les NTCs recuits les bandes s'avèrent plus intenses avec des largeurs à mi-hauteur significativement diminuées.

Pour aller plus loin dans la caractérisation structurale, il est important de déterminer les différentes composantes des pics D et G (voir les spectres bruts et déconvolués des figures 6.8, 6.9 et 6.10 en annexe 8 qui démontrent l'existence de composantes supplémentaires avant la bande D1 et entre les bandes D1 et G en nombre d'onde). En effet, la qualité structurale des NTC est estimée par le rapport de l'intensité des bandes D et G (ID/IG) qui est une des caractéristiques communément reportée dans la littérature. C'est ce rapport que nous avons calculé après avoir déconvolué les bandes D et G (voir section 2.5.1 au chapitre 2). Cependant, ces deux bandes D et G n'ont pas la même origine, alors que la bande 2D est l'harmonique de la bande D et est indépendante des défauts contrairement aux bandes D et G. En conséquence, le rapport d'intensité de la bande D et de la bande 2D est également pertinent pour évaluer le « degré de graphitisation » des échantillons [Castro, 2010]. Notons que l'utilisation du terme « degré de graphitisation » est un abus de langage en ce sens que dans le cas des NTC les plans de graphène sont courbés par rapport au graphite. C'est la raison pour laquelle nous avons également évalué le rapport d'intensité ID/I2D (voir figure 6.11 (a) et (b), annexe 8) qui reste toutefois moins communément reporté dans la littérature.

La déconvolution des bandes D et G a permis de mettre en évidence les différentes composantes de ces deux pics. Ainsi, un maximum de cinq composantes a été obtenu aussi bien sur les zones respectives du milieu (cf. figure 3.23) que du haut et du bas de la tranche des tapis de VACNT (voir figure 6.10 en annexe 8). Celles-ci correspondent respectivement à :

- la bande D4 située vers 1 250 – 1 300 cm^{-1} (sommet du pic) et à la bande D3 localisée vers 1 490 - 1 500 cm^{-1} qui témoignent de la présence de carbone peu organisé ([Ferrari, 2000], [Sadezki, 2005], [Choi, 2013]) ; la bande D3 pourrait notamment correspondre à du carbone amorphe (structure carbonée hybridée sp^2) car ce matériau développe une bande large et dissymétrique centrée à 1 500 cm^{-1} [Rouzaud, 1983], [Sadezki, 2005] ;
- la bande D1 située à 1 354 cm^{-1} et qui correspond à la composante principale de la bande D ;
- la bande G située à 1 580 cm^{-1} et à la bande D2 qui est un épaulement de la bande G située à 1 620 cm^{-1} et qui est présente dans les carbones désorganisés [Beyssac, 2002], [Sadezki, 2005].



qu'ils soient bruts de synthèse ou recuits. Pour les NTCs bruts de synthèse, en plus des bandes D et G, la présence

des bandes D3 et D4, quel que soit le type de NTCs préparés, témoigne de la présence de carbone amorphe ou de carbone désorganisé. Après recuit, la bande D4 disparaît complètement et la bande D3 a une intensité qui tend vers zéro, les bandes D1 et D2 voient leur intensité diminuer très nettement tandis que celle des bandes G et 2D augmentent de manière significative (cf. figures 6.9 et 6.10 en annexe 8). Enfin, il n'y a aucune différence apparente entre les spectres des deux types de VACNT-50, que ce soit à l'état brut ou recuit.

Afin de comparer plus précisément les différents échantillons, nous avons calculé le rapport ID/IG comme reporté dans la littérature pour qualifier la structure cristalline en termes de défauts. Ce rapport a été corroboré par le rapport ID/I2D (voir annexe 8, figure 6.11). De plus, compte tenu de l'évolution significative de la bande D3 (indiquant la présence de carbone amorphe hybridé sp²) entre les NTCs bruts et recuits nous avons calculé le rapport ID3/IG qui qualifie la présence plus ou moins importante de carbone amorphe. Notons que ce rapport est peu mentionné dans la littérature, mais il nous est apparu intéressant de l'estimer compte-tenu des résultats en HRMET qui ont montré la présence de carbone amorphe à la surface des VACNT-50 bruts. Concernant enfin le rapport d'intensité de la bande D4 sur la bande G, il est présenté en annexe 8 (voir figure 6.12) et possède une tendance similaire à celle du rapport ID3 / IG suivant la position au sein de la tranche des trois différents types de tapis de VACNT à l'état brut. Néanmoins il ne sera pas discuté ici étant donné le manque de fiabilité actuelle quant à la signification rigoureuse de cette bande au sein de la communauté des « Ramanistes ».

L'évolution des rapports d'intensité ID/IG et ID3/IG en fonction de la position sur la tranche du tapis (bas, milieu, haut) pour les trois familles de VACNT bruts de synthèse et recuits est présenté en figure 3.24. Chacun des points correspond à la moyenne de trois analyses effectuées à des positions distinctes mais située dans une même zone (bas, milieu, haut), et est représenté avec l'écart à la moyenne.

La tendance la plus flagrante pour l'ensemble des échantillons est la diminution nette des rapports ID/IG et ID3/IG entre les NTCs bruts de synthèse et les NTCs recuits quelle que soit la position sur la tranche du tapis. Ceci témoigne d'une nette amélioration de la qualité structurale avec une diminution à la fois des défauts de structure (rapport ID/IG) et du carbone amorphe (ID3/IG) qui est le résultat du recuit thermique à haute température. Notons toutefois que l'écart sur les rapports de bandes entre bruts et recuits est plus marqué pour les VACNT-50 synthétisés sous argon, comparativement aux deux autres types d'échantillons, l'échantillon VACNT-25 étant celui pour lequel l'écart est le plus faible. Ceci est lié à la valeur des rapports obtenus pour les NTCs bruts de synthèse. En effet, les rapports d'intensité des bandes obtenus pour les VACNT-25 sont globalement plus faibles que ceux obtenus pour les VACNT-50, sachant qu'entre les deux types de VACNT-50, celui synthétisé sous Ar/H₂ (10 % vol.) présente des rapports plus faibles. De plus, il est important de noter qu'à l'issue du recuit et quel que soit le type de NTC, le rapport ID3/IG est très proche de zéro et le rapport ID/IG avoisine une valeur située autour de 0,20 ; ces valeurs ne varient que très peu en fonction de la position sur la tranche. Ceci met en évidence l'effet significatif du recuit, à savoir une élimination du carbone amorphe et une diminution nette des défauts structuraux présents dans la structure graphénique.

Attachons-nous maintenant à comparer les valeurs des rapports d'intensité des bandes ID/IG et ID3/IG selon la position au sein de la tranche des tapis. Pour les VACNT bruts de synthèse, quel que soit le type de VACNT, on constate une nette augmentation des deux rapports d'intensité du bas vers le haut du tapis, signifiant que le bas du tapis comporte des NTCs moins défectueux et contenant moins de carbone amorphe que le haut du tapis. Par contre, la comparaison des valeurs des rapports entre les trois types de NTCs bruts indique que les VACNT-25 sont mieux structurés et contiennent moins de carbone amorphe comparativement aux VACNT-50 synthétisés sous Ar/H₂ qui sont eux-mêmes de meilleure qualité que les VACNT-50 synthétisés sous argon. Ces tendances corroborent les observations réalisées au MEB-FEG et en HRMET dans le sens où elles mettent en évidence des NTCs plus défectueux et comportant plus de carbone amorphe en haut des tapis, et que cette tendance s'avère beaucoup plus marquée pour les VACNT-50 et notamment pour le lot synthétisé sous argon.

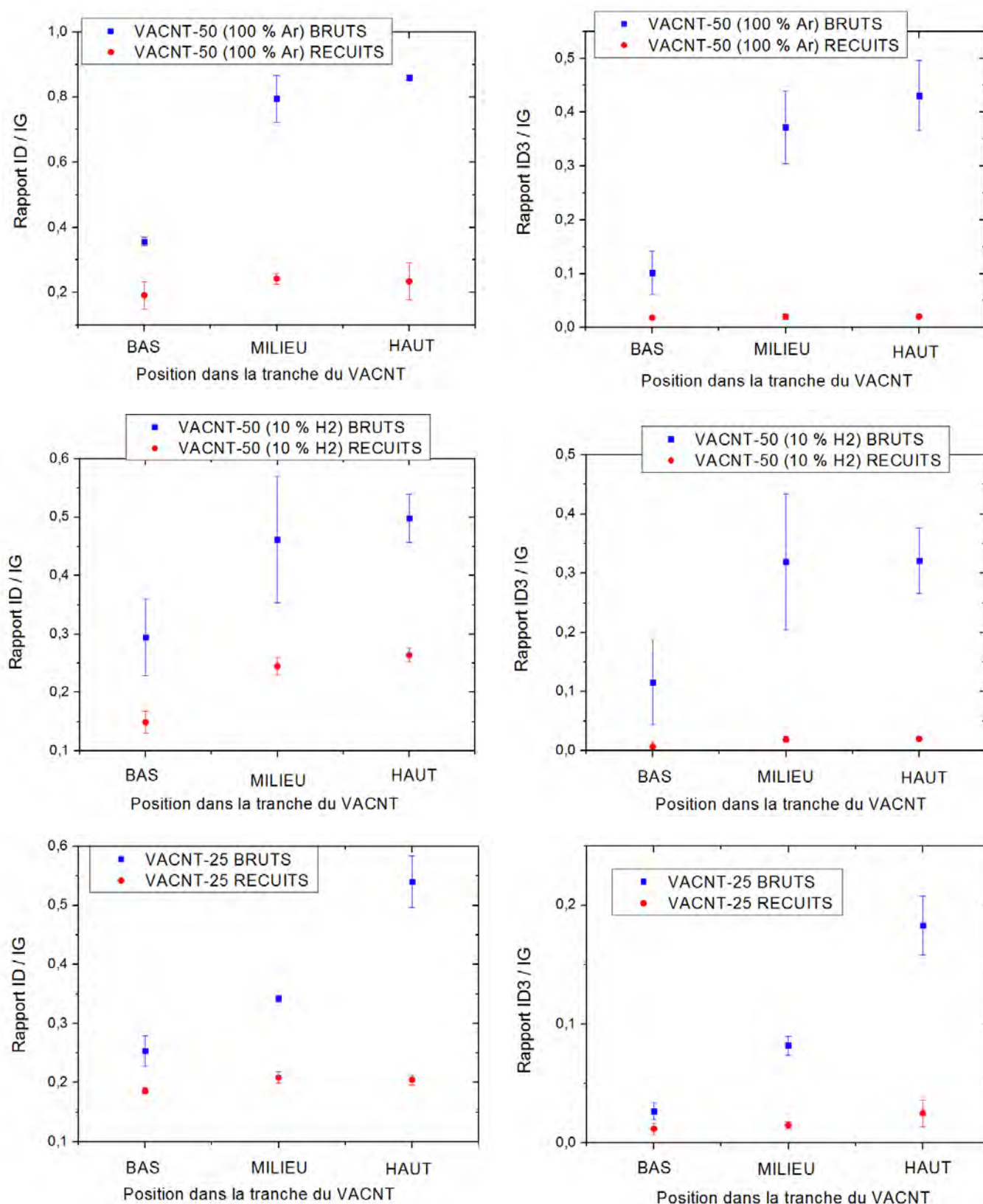


Figure 3.24: Graphe des rapports des intensités des bandes ID/IG et ID3/IG (rapports des hauteurs de bandes déconvoluées ID1 sur IG, et ID3 sur IG), en fonction de la position au sein de la tranche des trois types de tapis de VACNT-50 et VACNT-25 synthétisés, à l'état brut et recuit ;

Notons que des tendances similaires à celles de l'évolution du rapport ID/IG sont par ailleurs observées au niveau du rapport d'intensité ID/I2D pour les trois types de tapis de NTCs alignés aux états brut et recuit (voir les graphes de la figure 6.11 en annexe 8).

En résumé, les analyses réalisées par MEB, METHR et spectroscopie Raman des nanotubes alignés bruts de synthèse et recuits permettent de qualifier la morphologie, la taille et la structure des nanotubes, à savoir :

- les observations par MEB mettent en évidence une augmentation progressive du diamètre externe des NTC du bas vers le haut de la tranche des tapis bruts de synthèse. Ceci est notamment vérifié pour les VACNT-50 (synthétisés sous Ar et sous Ar/H₂ (10 % vol.), alors que les VACNT-25 ne voient pas une telle augmentation de diamètre.
- les observations en METHR démontrent que cette augmentation de diamètre est liée à la présence d'une couche de carbone désorganisé présente à la surface des feuillets externes de chaque NTC dans les échantillons de VACNT-50 ; cette couche est plus précisément constituée de petites unités structurales de base. Notons l'absence de cette couche sur les VACNT-25. De plus, les VACNT-50 bruts de synthèse comportent une proportion de feuillets de graphène défectueux se manifestant par des courbures ainsi que par des variations fréquentes du nombre total de feuillets ; à l'inverse les feuillets des VACNT-25 bruts s'avèrent beaucoup moins défectueux et comportent un nombre de parois bien plus régulier.
- les analyses en spectroscopie Raman mettent en évidence une augmentation des défauts structuraux ainsi que d'une quantité croissante de carbone amorphe de bas en haut des tapis bruts de synthèse quel que soit le type de nanotubes, avec toutefois des rapports ID/IG et ID₃/IG significativement plus faibles au centre des VACNT-25 comparativement aux VACNT-50, ce qui atteste d'une meilleure qualité structurale des VACNT-25.

Les phénomènes d'augmentation de diamètre peuvent être corrélés au fait que les couches de graphène constituant les NTCs naissants lors des premiers instants de la croissance acquièrent de manière systématique un certain nombre de défauts structuraux, notamment pour des synthèses réalisées sous argon seul [Landois, 2014]. Comme ces tapis se forment via un mécanisme de croissance par la base [Pinault, 2005b], la partie supérieure du tapis correspond aux nanotubes formés pendant les premiers instants de croissance et au regard de l'étude de Landois et al. [Landois, 2014], il est logique qu'elle soit plus défectueuse. Toutefois, ce phénomène ne suffit pas à lui seul à justifier la présence d'une couche de carbone amorphe d'épaisseur significative à la surface des feuillets externes des NTCs. En effet, après l'étape de nucléation sur les nanoparticules catalytiques et le début de la croissance des NTC alignés, une couche de carbone désorganisé commence à se déposer radialement à l'ensemble des NTC constituant la partie supérieure des tapis. En particulier, cette tendance est constatée pour des épaisseurs supérieures ou égales à environ 1,5 mm, ce qui correspond à une durée de synthèse minimale de 90-120 minutes selon les conditions de synthèse. Comme nous avons ici affaire à un mécanisme de croissance par la base [Pinault, 2005c], la partie des NTC située au sommet se voit en outre balayée en continu par le flux de précurseurs vaporisés, et ce jusqu'à la fin de la synthèse. Par conséquent, une des hypothèses serait qu'à partir d'une certaine durée de synthèse, la décomposition catalytique du toluène soit sensiblement modifiée favorisant ainsi la formation de carbone amorphe qui se déposerait alors à la surface des NTCs du fait du dépôt d'une partie du fer le long des NTC plutôt qu'à la base du tapis. Ces phénomènes sont résumés de façon simplifiée sur le schéma de la figure 3.25. Notons qu'il est peu probable que cette couche de carbone désorganisé provienne de l'arrêt du dépôt à la fin de la synthèse car la température imposée est volontairement maintenue durant au moins 1 min après la fin de l'injection de l'aérosol (de façon à ce que la décomposition soit bien totale), tandis que le débit de gaz porteur reste inchangé jusqu'au refroidissement final du four. Notons que le dépôt significatif de carbone désorganisé le long des feuillets externes des NTC proches du sommet des tapis VACNT-50 ne freine quasiment pas la diffusion des précurseurs

(catalytiques et carbonés) au travers du tapis, comme en atteste la quasi-linéarité de l'épaisseur des tapis en fonction de la durée de synthèse (saturation très légère) et donc la vitesse de croissance quasi-constante établie précédemment (figures 3.4 et 3.10).

Conce
Raman metter
et de la prése
bruts de synth

spectroscopie
e des défauts
ort aux NTCs

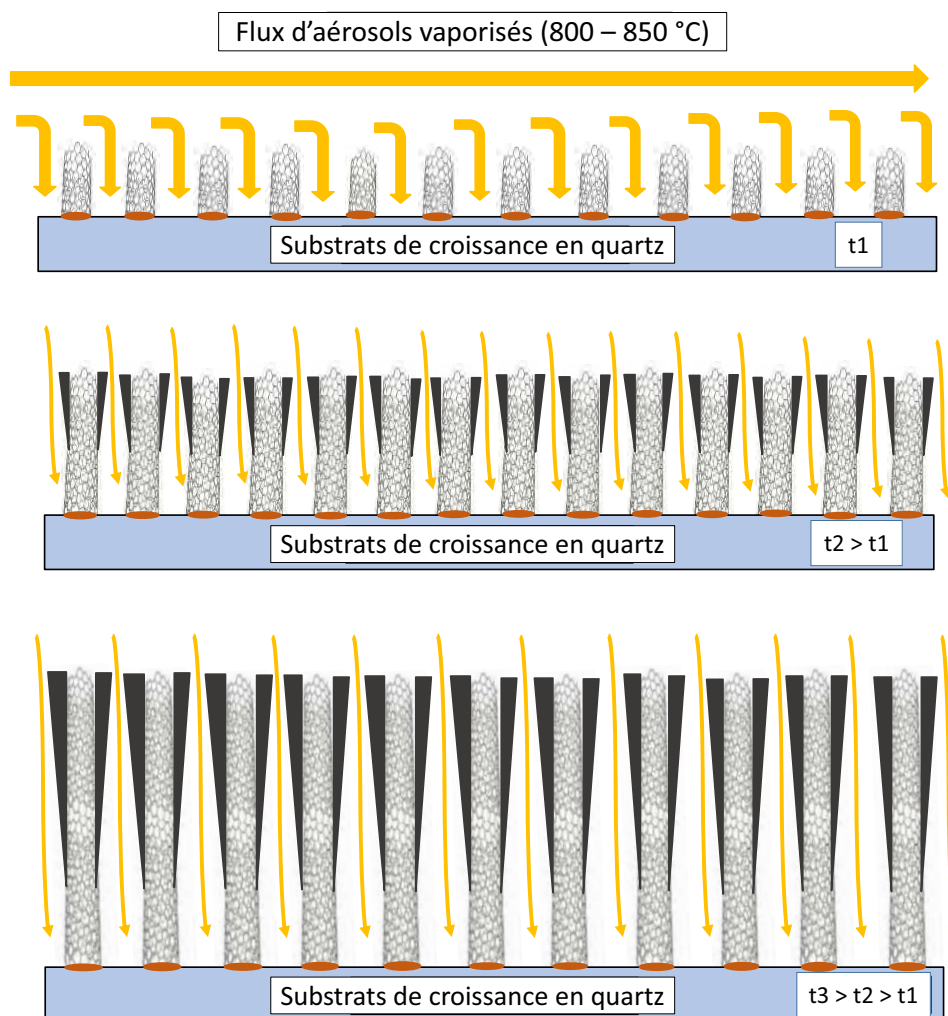


Figure 3.25: :

s au fur et à

Concernant le rôle joué par l'hydrogène sur les NTC à l'état brut (VACNT-50 et VACNT-25), il semble que sa présence limite considérablement le dépôt d'une couche de carbone désorganisé en surface des NTCs, mais également la présence de défauts structuraux au sein des plans de graphène constituant les NTCs. Cette tendance est corroborée par les travaux de Behr et al. qui ont mis en évidence un phénomène similaire à l'aide d'une étude de spectroscopie Raman via l'évolution du rapport d'intensité des bandes ID/IG [Behr, 2010]. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'hydrogène est un élément privilégiant la formation de carbone organisé et structuré, limitant ainsi la formation de carbone désorganisé [Wasel, 2007], [Castro, 2013]. Ce phénomène peut s'expliquer par la consommation préférentielle de carbone désorganisé par l'hydrogène, libérant ainsi des hydrocarbures volatils. L'effet de la température est également à prendre en considération étant donné que les synthèses avec

hydrogène ont lieu à 800 °C. Cet effet de l'hydrogène est en accord avec les travaux précédents du LEDNA montrant, au sein d'un réacteur de volume plus limité, une diminution du rapport ID/IG de 0,65 pour un VACNT-50 synthétisé sous argon à 850 °C à environ 0,50 pour un VACNT-25 obtenu à l'issue d'une synthèse sous argon / H₂ (60 / 40 % vol.) à 800 °C [Castro, 2009].

Conclusion n°1 :

Dans ce chapitre, des tapis de NTC verticalement alignés ont été synthétisés par CVD d'aérosol en une seule étape au sein d'un dispositif de grande dimension, puis ont été caractérisés sur le plan morphologique et structural. Au niveau de la démarche mise en œuvre, des ajustements techniques de la configuration du dispositif ainsi que l'incorporation d'hydrogène à l'argon associée à une température de synthèse plus faible de 800 °C ont permis de produire trois lots de tapis de NTCs alignés d'épaisseur supérieure ou égale à 1,5 mm et présentant les caractéristiques respectives suivantes :

- des VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C sur une longueur de réacteur de l'ordre de 10 cm ;
- des VACNT-50 synthétisés sous argon/H₂ (10 % vol.) à 800 °C sur une longueur de réacteur de 25 cm ;
- des VACNT-25 synthétisés sous argon/H₂ (30 % vol.) à 800 °C sur une longueur de réacteur de 48 cm ;

On constate que l'apport d'hydrogène (10 ou 30 % en volume) couplé à un abaissement de la température de 850 à 800 °C permet d'étendre la zone de croissance de manière significative, tout en favorisant l'homogénéité en épaisseur des tapis, notamment pour une teneur volumique d'hydrogène de 30 %.

Rappelons que l'ensemble de ces tapis ont pour vocation de constituer les briques élémentaires de matériaux composites 1D à matrice organique. Les nombreux échantillons préparés ont permis de caractériser les trois types de tapis en question d'un point de vue physico-chimique avec une très bonne fiabilité. Les deux types de VACNT-50 possèdent un diamètre externe moyen de l'ordre de 50 nm ainsi qu'une distribution comparable (en diamètre) alors que celui des VACNT-25 est voisin de 25 nm avec une distribution nettement plus resserrée. L'épaisseur de tapis adopte une allure systématiquement linéaire avec la durée de synthèse, ce qui démontre que la vitesse de croissance est systématiquement constante quelles que soient les conditions de synthèse ; en parallèle celle-ci s'avère nettement plus faible sous Ar/H₂ à 800 °C que sous Ar à 850 °C. Des caractéristiques autres que l'épaisseur de tapis telles que la masse volumique des lots de tapis, leur taux de fer résiduel, leur espace intertube ou leur teneur volumique en NTCs permettent de les distinguer clairement les uns des autres. Les tapis de VACNT-50 obtenus sous argon à 850 °C possèdent ainsi une fraction volumique moyenne en NTCs plus élevée que celle des tapis de VACNT-50 synthétisés sous Ar/H₂ à 800 °C, elle-même plus importante que celle des tapis de VACNT-25. En revanche, la densité surfacique en nombre de NTCs ou la masse volumique moyenne des NTCs individuels constituant les trois types de tapis s'avèrent très proches.

Après l'étude de la morphologie, celle de la structure des trois lots de tapis de VACNT obtenus bruts de synthèse a également été réalisée au moyen de techniques complémentaires. Elle a notamment permis de mettre en évidence le rôle de l'hydrogène sur :

- la diminution du nombre de défauts structuraux au sein des plans de graphène enroulés,
- la quasi-absence de carbone désorganisé en surface des VACNT-25 contrairement à celles des VACNT-50 synthétisés sous Ar/H₂ au niveau desquels il est présent, ces mêmes VACNT-50 étant clairement moins

défectueux et constitués d'une contribution moins importante en carbone désorganisé que les VACNT-50 obtenus sous argon à 850 °C.

De plus, le dépôt graduel d'une couche de carbone à caractère amorphe a été mis en évidence lorsque l'on part du bas des NTC en contact avec le substrat de croissance et que l'on « remonte » le long de la tranche des tapis jusqu'en haut à la zone proche du sommet de ceux-ci. Elle se manifeste par une augmentation apparente du diamètre externe des NTCs au niveau de la partie haute des tapis ; elle est surtout effective pour les deux lots de VACNT-50, et particulièrement pour ceux synthétisés sous argon seul. Des hypothèses s'appuyant sur des travaux récents ainsi que sur le mécanisme de croissance par la base dans le cas de synthèse de durée importante (de 120 à 420 minutes) sont proposées afin d'expliquer non seulement l'existence de cette gangue, mais également les raisons pour lesquelles elle s'avère plus ou moins présente suivant le type de tapis considéré. Par ailleurs, la structure des trois lots de tapis de VACNT à l'état recuit a également été étudiée et comparée à celle des mêmes échantillons bruts de synthèse. Il est tout d'abord logique de constater la disparition de toute trace de fer au sein de chacun d'eux ; de plus, le traitement thermique appliqué permet une amélioration majeure de la qualité structurale des différents types de NTC au niveau desquels on observe une quasi-disparition de carbone amorphe, une forte diminution des défauts ainsi qu'une meilleure organisation des feuillets qui tendent vers une structure graphitisée. On dispose donc des trois mêmes lots de tapis de VACNT à la fois bruts de synthèse et recuits pour la suite de l'étude (notamment l'étude des propriétés thermiques des tapis secs et enrobés au chapitre 5).

Au regard de la littérature et à notre connaissance, il est important de souligner qu'il s'agit de l'une des premières études paramétriques complètes réalisées sur différents lots de tapis de NTCs alignés d'épaisseur millimétrique, synthétisés en une seule étape, sur des surfaces importantes (plusieurs centimètres carrés) et dont les caractéristiques distinctes (diamètre externe moyen, teneur volumique en NTC...) sont directement ajustées à partir des conditions expérimentales de synthèse (nature du gaz porteur, température). En effet le chapitre 1 a montré que les deux techniques très majoritairement employées pour moduler en particulier la teneur volumique en NTC (qui s'avère être l'un des paramètres-clés permettant d'exacerber les propriétés à la fois mécaniques et thermiques des tapis secs et enrobés par une matrice) sont :

- la densification mécanique uni- ou biaxiale strictement limitée à des échantillons de dimensions latérales inférieures à 10-20 mm qui visent à faire se rapprocher les NTC en réduisant l'espace intertube moyen tout en conservant leur diamètre constant (voir section 1.3.2 au chapitre 1) ;
- le pré-dépôt localisé des nanoparticules catalytiques permettant un contrôle précis de l'homogénéité du diamètre externe des NTCs, de l'espace inter-tube ainsi que de la densité surfacique en nombre de NTCs ;

Or dans un cas comme dans l'autre, la démarche a lieu en au moins deux étapes distinctes contrairement à notre procédé au niveau duquel les tapis de VACNT sont produits de façon continue, ce qui représente des avantages en termes de coût et d'industrialisation. Par ailleurs concernant la fraction volumique en NTCs, le lot de VACNT-50 synthétisés sous argon présente la valeur moyenne la plus élevée (égale à $13,6 \pm 2,6$ vol. %, voir tableau 3.4). Celle-ci s'avère relativement proche des valeurs les plus élevées de teneurs volumiques en NTC reportées dans la littérature qui sont admises dans la gamme {15 – 20 % vol.} et atteintes la plupart du temps par le biais d'une densification mécanique ; par conséquent un des autres avantages de notre technique de synthèse est qu'elle permet d'atteindre des taux volumiques en NTCs importants susceptibles d'améliorer fortement les propriétés des nanocomposites 1D élaborés à partir de ces tapis de VACNT.

Références bibliographiques n°3:

[Akoshima, 2009] : Megumi Akoshima, Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tetsuya Baba and Motoo Yumura, « Thermal Diffusivity of Single-Walled Carbon Nanotube Forest Measured by Laser Flash Method », *Japanese Journal of Applied Physics*, 48, 2009

[Barber, 2004]: A. H. Barber, S. R. Cohen, H. D. Wagner, « Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes », *Physical Review Letters*, 92, 18, 186103, 2004

[Behr, 2010]: Michael J. Behr, E. Ashley Gaulding, K. Andre Mkhoyan and Eray S. Aydil, « Effect of hydrogen on catalyst nanoparticles in carbon nanotube growth », *Journal of Applied Physics* 108, 053303, 2010

[Beyssac, 2002] : O. Beyssac, J.-N. Rouzaud, B. Goffe, F. Brunet, C. Chopin, « Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study », *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 143, 1, 19–31, 2002

[Castro, 2009] : Thèse Célia Castro, « Mécanisme de croissance de nanotubes de carbones alignés: relation catalyseur-nanotube », Université Paris XI – UFR Scientifique d’Orsay, 2009

[Castro, 2010]: Castro C., Pinault M., Coste-Leconte S., D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, M. Mayne-L’Hermite, “Dynamics of catalyst particles formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition”, *Carbon* 48, 13, 3807-3816, 2010

[Castro, 2013] : Célia Castro, Mathieu Pinault, Dominique Porterat, Cécile Reynaud, Martine Mayne-L’Hermite, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, Volume 61, Pages 585–594, 2013

[Charon, 2012] : Thèse de doctorat d’Emeline Charon, « Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives : recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR », Université Paris-Sud XI Orsay (Discipline Sciences de la Terre), 2012

[Choi, 2013]: Young Chul Choi, Kyoung-In Min and Mun Seok Jeong, « Novel Method of Evaluating the Purity of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy », *Journal of Nanomaterials*, 2013

[Delmas, 2009]: M. Delmas, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud and M. Mayne-L’Hermite, « Long and Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes Grown on Carbon and Metallic Substrates by Injection-CVD Process », *ECS Transactions*, 25, 8, 757-762, 2009

[Delmas, 2012] : M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud and M. Mayne-L’Hermite, « Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates », *Nanotechnology* 23, 105604, 2012

[Ferrari, 2000]: A.C. Ferrari and J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Physical Review B*, 61, 20, 14 095-14 107, 2000

[Jawhari, 1995]: T. Jawhari, A. Roid and J. Casado, « Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials », *Carbon*, 33, 11, 1561-1565, 1995

[Landois, 2014] : P. Landois, M. Pinault, M. Huard, V. Reita, S. Rouzière, P. Launois, M. Mayne-L’Hermite, N. Bendiab, « Structure in nascent carbon nanotubes revealed by spatially resolved Raman spectroscopy », *Thin Solid Films*, 568, 102-110, 2014

[Landois, 2015] : P. Landois, M. Pinault, S. Rouzière, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L’Hermite, P. Launois, « In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment », *Carbon*, 87, 246–256, 2015

- [Patel, 2013]: S. Patel, Y. Magga, L. Belkady, E. Hibert, D. Porterat, P. Boulanger, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, "Development and optimization of a secure injection CVD process to grow aligned carbon nanotubes on large substrates", *Journal of Physics: Conference Series* 429, 2013
- [Pinault, 2004]: M. Pinault M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J.N. Rouzaud, C. Clinard, "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects", *Diamond and Related Materials* 13, 1266–1269, 2004
- [Pinault, 2005a]: M. Pinault; M. Mayne-L'Hermite; C. Reynaud; V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, « Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD », *Carbon*, 43, 14, 2968-2976, 2005
- [Pinault, 2005b]: M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers.," *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2394-8, 2005.
- [Pinault, 2005c] : Thèse Mathieu Pinault, « Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosols : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2005
- [Raravikar, 2005] : Nachiket R. Raravikar, Linda S. Schadler, Aravind Vijayaraghavan, Yiping Zhao, Bingqing Wei and Pulickel M. Ajayan, « Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composite Films », *Chemical Material*, 17, 5, 975-983, 2005
- [Reilly, 2006] : Reilly P.T.A., Whitten W.B., «The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process », *Carbon*, 44, 1653-1660, 2006
- [Roussel, 2012] : Thèse Florent Roussel, « Elaboration et étude des propriétés électriques d'un matériau composite nanotubes de carbone alignés/époxy », Ecole Polytechnique, 2012
- [Rouzaud, 1983] : Rouzaud J.N., Oberlin A, Benybassez C., « Carbon films – Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy), *Thin Solid Films*, 105, 1, 75-96, 1983
- [Sadezki, 2005] : A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information », *Carbon*, 43, 8, 1731–1742, 2005
- [Tuinstra, 1970] : F. Tuinstra and J. L. Koenig, « Raman Spectrum of Graphite », *The Journal of Chemical Physics*, 53, 1 126-1 130 (1970)
- [Turnbull, 1967]: A. G. Turnbull, "Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 20, pp. 2059-2067, 1967
- [Villeneuve, 2012]: C. Villeneuve, S. Pacchini, P. Boulanger, A. Brouzes, F. Roussel, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, and R. Plana, « Local current mapping of single vertically aligned multi-walled carbon nanotube in a polymer matrix", *Journal of Applied Physics* 112, 2012
- [Wasel, 2007]: Wahed Wasel, Kazunori Kuwana, Peter T.A. Reilly, Kozo Saito, « Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs », *Carbon*, 45, 4, 833–838, 2007

Chapitre 4: Elaboration et caractérisation de nanocomposites 1D « tapis de NTCs alignés / matrice époxy »

Ce chapitre va s'attacher à décrire les différentes nuances de matrices organiques employées, les procédés d'imprégnation des trois types de tapis de NTCs alignés préparés (voir chapitre 3) par ces différentes matrices ainsi que les étapes successives permettant d'aboutir à trois lots distincts de composites « tapis de NTCs alignés / matrice organique » plans et poli-miroir, d'épaisseur contrôlée (plusieurs millimètres), les autres dimensions étant variables et modulables. A titre de comparaison en termes de caractéristiques physico-chimiques et de propriétés mécaniques et thermiques, des nanocomposites « NTCs aléatoirement dispersés / matrice organique » ont également été élaborés. Un ensemble de caractérisations physico-chimiques complémentaires ont été mises en œuvre de façon à contrôler les caractéristiques clés de chacun des échantillons préparés (degré d'avancement de polymérisation de la matrice époxy, masse volumique, porosité, proportion volumique de matrice époxy et de NTCs alignés, degré d'alignement des NTCs) et qualifier le caractère plus ou moins homogène de la répartition des NTCs au sein de la matrice.

4.1. Elaboration de nanocomposites constitués de tapis de NTCs verticalement alignés

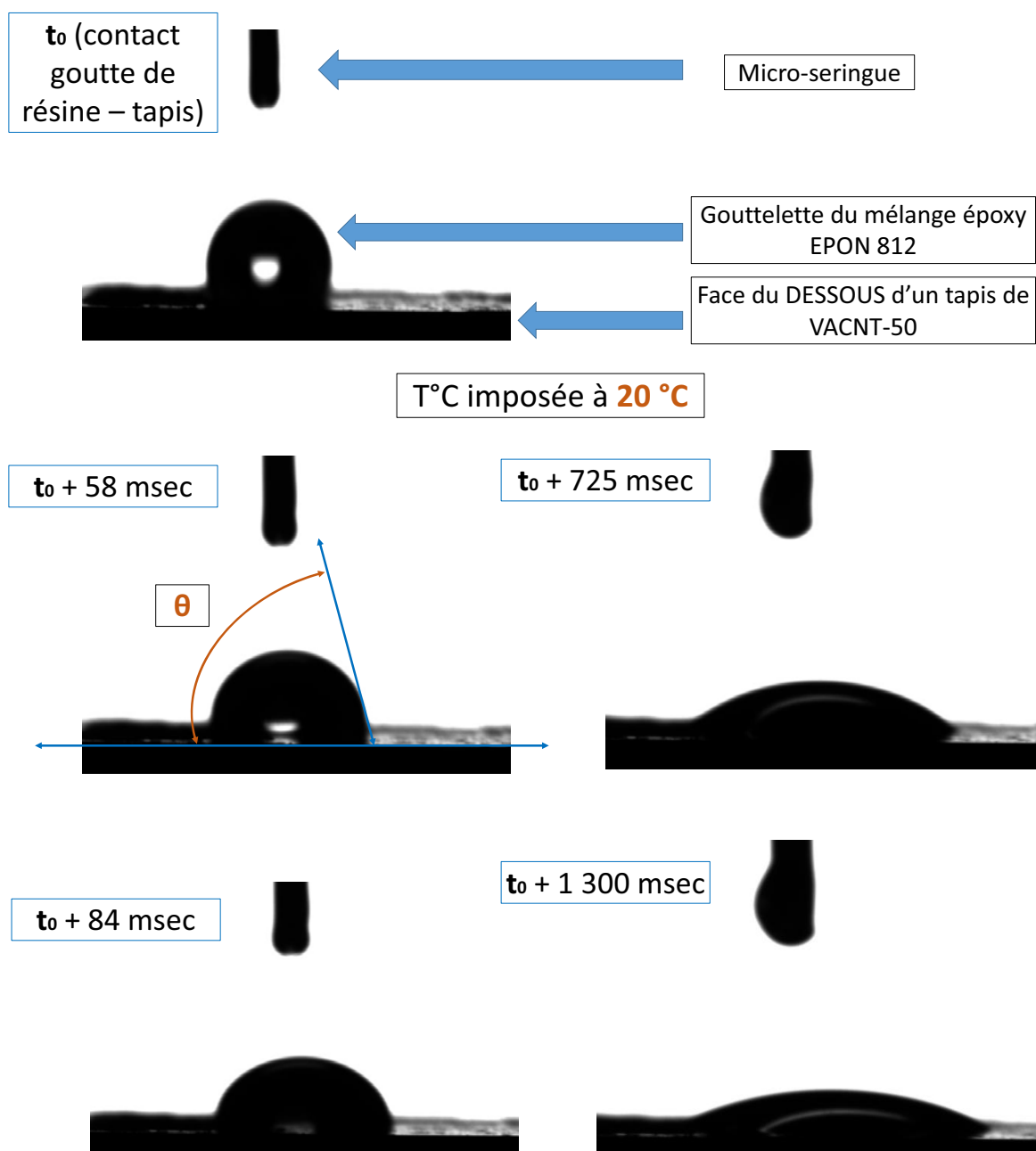
4.1.1. Mesures de mouillabilité des faces et tranches de tapis de NTCs alignés par les différentes résines époxy employées

Avant l'étape d'imprégnation des tapis de NTCs alignés, des essais préliminaires de mouillabilité ont été effectués au niveau de la surface et de la tranche de différents tapis de VACNT afin de juger de l'aptitude et de la vitesse d'écoulement des résines employées entre les NTCs. Pour cela la méthode de la goutte posée a été employée (voir annexe 5 (a)) de façon à déterminer l'angle de contact statique d'une gouttelette déposée par rapport au plan au moyen :

- d'une micro-seringue ;
- d'une caméra couplée à un système d'acquisition dynamique ;
- d'un logiciel d'analyse d'images ;

Différents solvants de référence possédant à la fois des tensions de surface et des polarités différentes ont au préalable été testés afin d'avoir des valeurs d'angle de référence θ : eau distillée, diiodométhane, 1-propanol, éthylène glycol et glycérol. Au moins trois mesures d'angle de trois gouttelettes respectives sont effectuées chacune sur trois zones différentes (espacées d'au moins quelques millimètres) du matériau donné, ce qui conduit à une valeur moyenne d'angle de contact. L'angle est systématiquement mesuré lors du premier aspect d'équilibre de la goutte quelques dizaines de millisecondes après le dépôt de celle-ci en surface de chacune des zones de chaque tapis (les expériences sont en effet toutes filmées par le biais d'un film vidéo, ce qui permet de sélectionner l'image adéquate avec une grande précision). Il est nécessaire de mentionner le fait que les mesures sont systématiquement réalisées sur deux types de tapis de NTCs alignés, à savoir les VACNT-25 (ceux de diamètre voisins de 25 nm synthétisés sous argon/hydrogène à 800 °C) et les VACNT-50 (ceux de diamètre voisins de 50 nm synthétisés sous argon à 850 °C) et uniquement sur les faces dites du dessous, c'est-à-dire celles qui se trouvaient initialement en contact direct avec le substrat de croissance avant d'en être décollées au moyen d'une lame de rasoir. La raison principale de ce choix réside dans le fait que certaines des faces du dessus sont en partie recouvertes d'une quantité plus ou moins importante de résidus carbonés et/ou catalytiques issus de la synthèse CVD, ce qui peut être gênant en termes de reproductibilité et de fiabilité concernant la pénétration des gouttelettes à la fois entre et le long des nanotubes. En outre, la présence de carbone amorphe induit une différence de diamètre externe entre les deux faces (comme démontré au chapitre 3), et par conséquent des teneurs surfaciques en NTCs très différentes entre chacune des faces d'un même tapis de NTCs alignés.

Des mesures d'angle de contact non présentées ici, démontrent que la gamme de tension de surface pour laquelle la mouillabilité vis-à-vis des tapis de NTCs alignés a lieu (c'est-à-dire pour laquelle l'angle θ est très



f
(c

e
de
a

Des essais qualitatifs de mesures d'angles de contact ont alors été mis en œuvre sur les surfaces du dessus et sur les tranches de VACNT à partir de résines EPON 812 et SICOMIN, après avoir mélangé les différents constituants dans les proportions énoncées dans la sous-partie 2.6.1. Des séries de microgouttelettes de système EPON 812 ont ainsi été déposées à température ambiante (environ 20°C) ainsi qu'à 60°C (qui correspond à la

température de cuisson préconisée), tandis que le système SICOMIN a été uniquement testé à 60 °C (température de cuisson à imposer lors de la cuisson à l'issue de l'infusion à température ambiante) à l'aide d'un dispositif Peltier sur la face du dessous et sur la tranche de plusieurs tapis de VACNT-50. Les films vidéo (image par image en format .AVI) illustrant la progression du dépôts de chaque gouttelette qui entre en contact et pénètre au niveau de la surface des tapis de VACNT permettent d'établir que le mouillage s'effectue extrêmement rapidement en seulement quelques dixièmes de seconde quelle que soit la température, le type de tapis de VACNT ou la nature de la

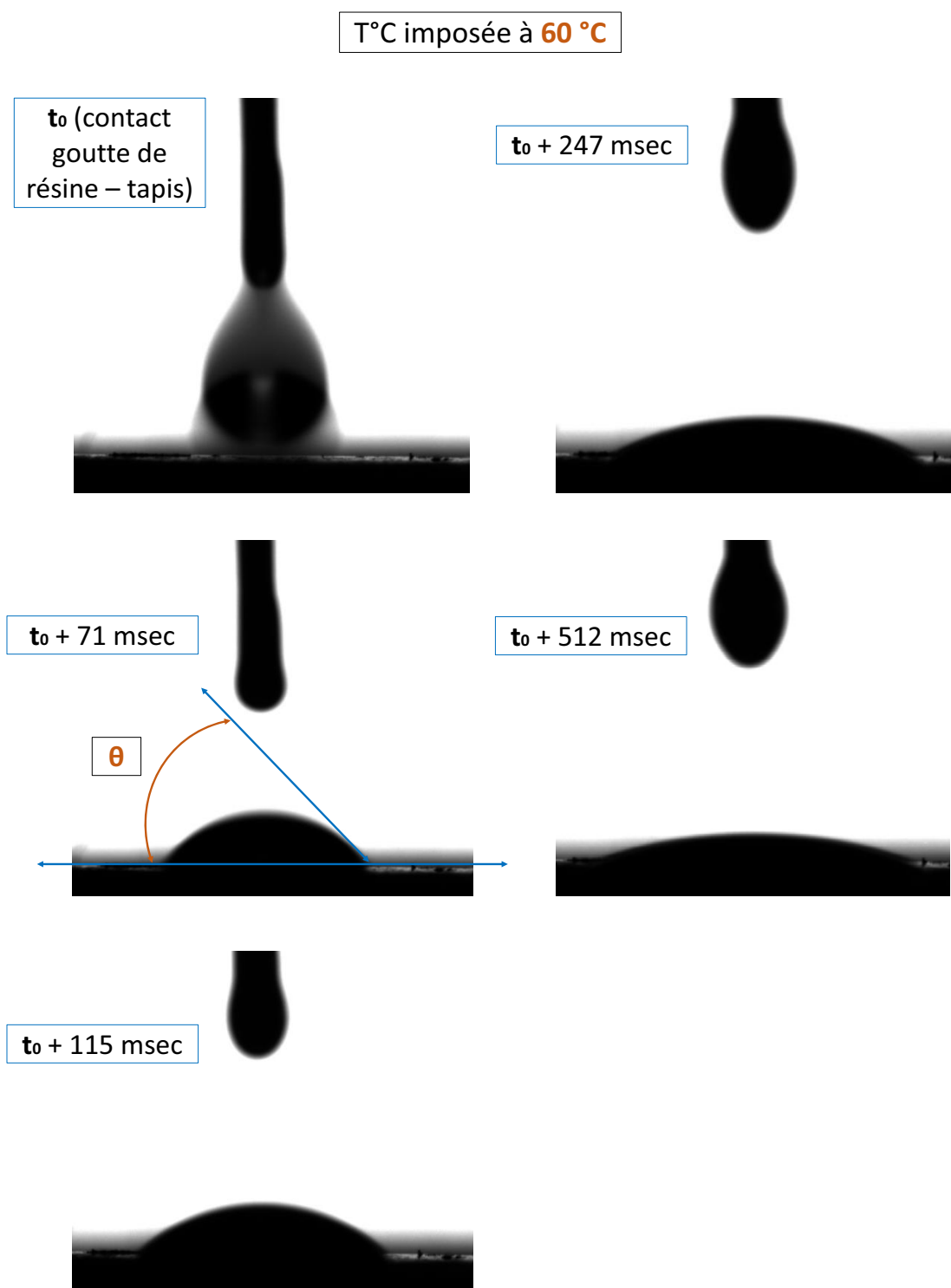


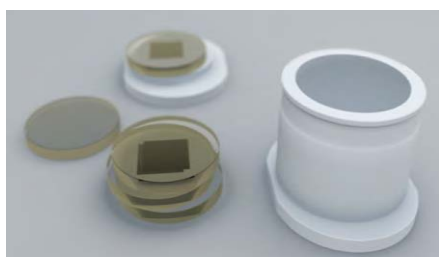
Figure 4.2 : dépôt d'une gouttelette d'ÉPOXY 812 sur une face (du dessous) de tapis de NTCs alignés à $T = 60 \text{ °C}$ (de haut en bas, puis de gauche à droite), avec θ l'angle de mouillabilité. Par rapport aux clichés de la figure précédente, la gouttelette de mélange époxy s'étale encore plus rapidement en l'espace de quelques dizaines de millisecondes, tandis qu'elle met à pénétrer au sein de la surface plane du tapis en moins de 600 msec ;

Par ailleurs, ce mouillage s'avère plus rapide à 60 °C qu'à température ambiante que ce soit sur une face ou une tranche de tapis de NTCs alignés, ce qui démontre de façon cohérente que plus la viscosité dynamique de la goutte du système époxy fluide déposé est faible, mieux celle-ci s'écoule rapidement et s'étale facilement, et donc plus faible est l'angle de contact dynamique. De plus, à une température donnée (ambiante ou 60 °C), il est surprenant de constater que les gouttelettes imprègnent plus rapidement le tapis lorsqu'elles sont déposées sur les faces du dessous plutôt que sur la tranche (au milieu et pas sur les bords), et ce de façon systématique. Il n'y a par ailleurs quasiment aucune différence visible de mouillabilité entre les faces de tapis de VACNT-50 et celles de VACNT-25 (angle de contact légèrement plus faible de 5-10° pour ce dernier à 60 °C). Enfin de manière à comparer les deux systèmes à une température similaire de 60 °C, l'EPON 812 semble mouiller quasi-instantanément et sur une surface plus conséquente que la SICOMIN (angles au contact respectifs de {9 – 16 °} et {42 – 50°}) ; cet écart est conservé à température ambiante mais avec des valeurs absolues plus élevées.

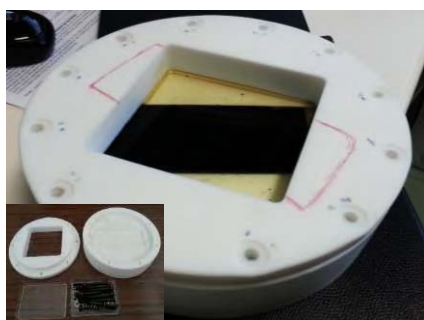
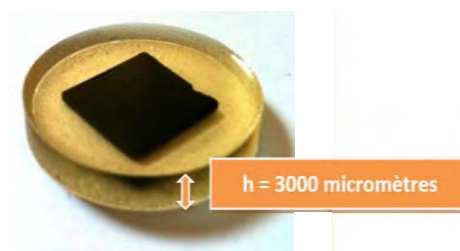
Les figures 4.1 et 4.2 illustre l'évolution dynamique du dépôt d'une gouttelette de système EPON 812 sur les faces du dessous de VACNT-50 à des températures respectives de 20 et de 60 °C. La durée entre le premier et le dernier cliché extraits des films vidéos est systématiquement inférieure à 1,0 sec à 60 °C et à 2,0 secondes à l'ambiante. Dès que la résine n'est plus en contact avec la seringue et qu'elle adopte une géométrie sphérique, c'est l'instant à saisir pour sélectionner le cliché instantané à partir duquel une mesure d'angle qualitative est réalisée.

4.1.2. Nanocomposites 1D préparés par imprégnation en voie liquide (matrice EPON)

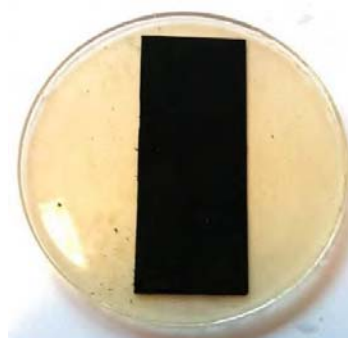
L'imprégnation de tapis de NTCs alignés par le système EPON 812 (suivant une méthode d'immersion-



15 x 15 mm



120 x 50 mm



15 x 15 mm

120 x 50 mm

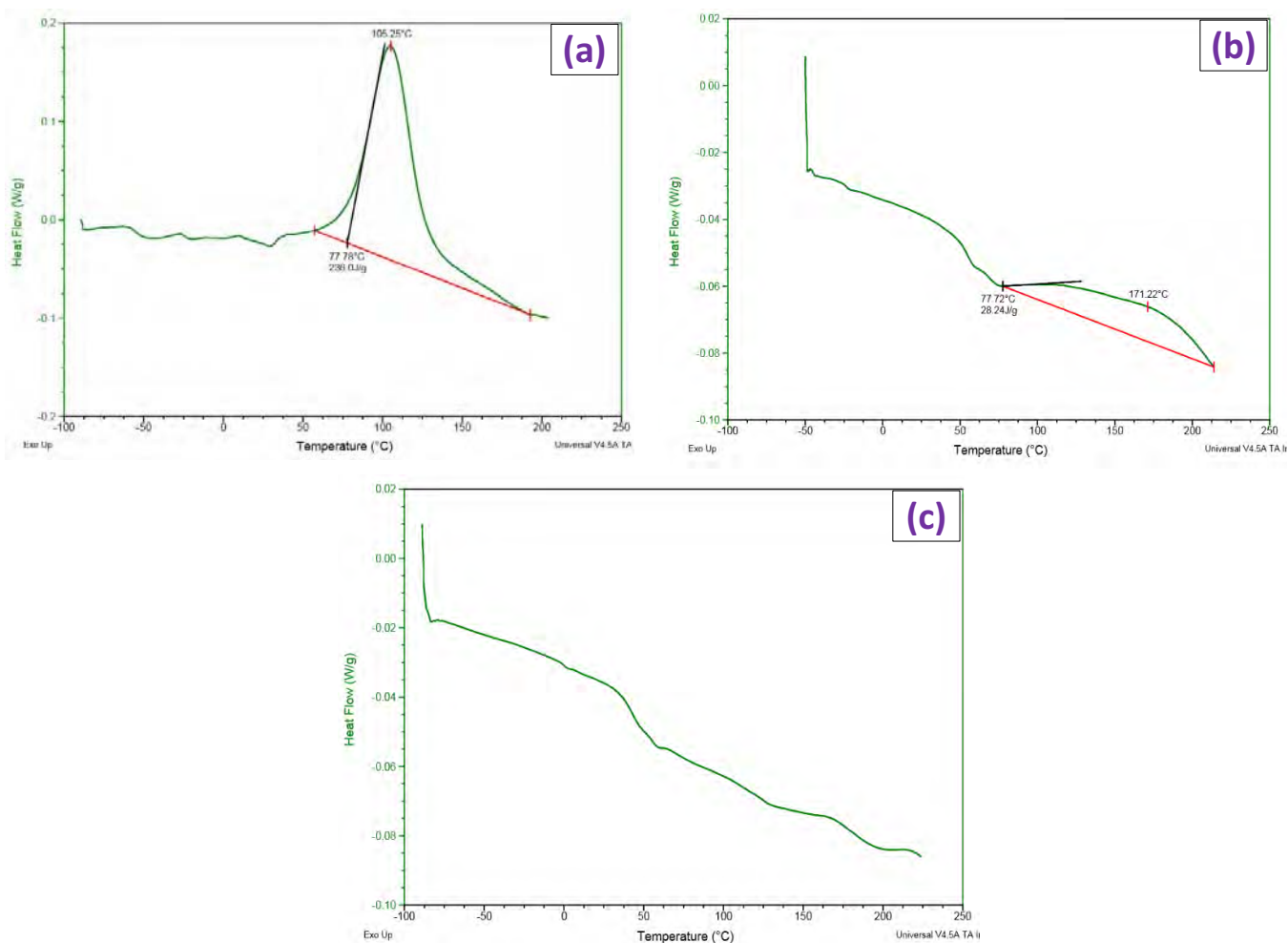


Figure 4.4 :

Thermogrammes obtenus par DSC modulée sur le système époxy EPON 812...

- (a) immédiatement après le mélange entre la résine (prépolymère), le durcisseur (agent de réticulation) et le catalyseur;
- (b) après une cuisson de 96 heures à 60 °C du mélange à trois constituants ;
- (c) après une cuisson de 35 jours à 60 °C sans utilisation de catalyseur ;

Cependant au regard de procédé tels que l'infusion, la voie liquide présente de nombreux inconvénient pour l'enrobage de tapis de NTCs de dimensions de plusieurs centimètres de côté (moule aux dimensions bien définies et correspondant à celles des tapis de NTCs alignés à imprégner, perte de résine importante par « batch » ,

problématiques de démoulage...). C'est la raison pour laquelle les échantillons composites élaborés par cette technique sont constitués très majoritairement de tapis de dimensions limitées à 15 x 15 mm, tandis que ceux de 120 x 50 mm et plus sont à l'inverse réservés en priorité pour l'infusion sous bâche à vide au niveau de laquelle très peu d'imprégnations de petits tapis ont été à l'inverse effectuées.

4.1.3. Nanocomposites 1D préparés par infusion (matrice SICOMIN et RTM 6)

Les systèmes SICOMIN (ou SR 1710 Injection / SD 8822) et RTM 6 ont quant à eux été utilisés pour produire des nanocomposites « 1D » par infusion. Les conditions de polymérisation utilisées sont celles recommandées pour ces deux systèmes (cf. chapitre 2). A l'issue de leur élaboration, le degré d'avancement de la réaction est déterminé pour chaque type de matrice sur la base de mesures de DSC sachant que les valeurs de H_{tot} (enthalpies totales de réaction) proviennent des résultats de thèse de S. Nakouzi et I. El Sawi [Nakouzi, 2012], [El Sawi, 2010] pour la RTM 6 ou de l'expérience pour l'époxy SICOMIN. Les thermogrammes mettent en évidence la persistance d'un pic résiduel de très faible amplitude correspondant à des degrés d'avancement compris dans les gammes respectives $\{0,85 - 0,92\}$ pour le système SICOMIN et $\{0,94 - 0,97\}$ pour le système RTM 6. La dispersion des résultats d'un échantillon à l'autre s'expliquent par l'application d'une post-cuisson pour certains des échantillons préparés.

La figure 4.5 ci-dessous montre des composites de dimensions 120 x 50 mm et d'épaisseur supérieure ou égale à 3,0 mm à l'issue d'une infusion d'époxy RTM 6 avec les paramètres et selon le protocole de mise en œuvre décrit au paragraphe 2.6.1. :

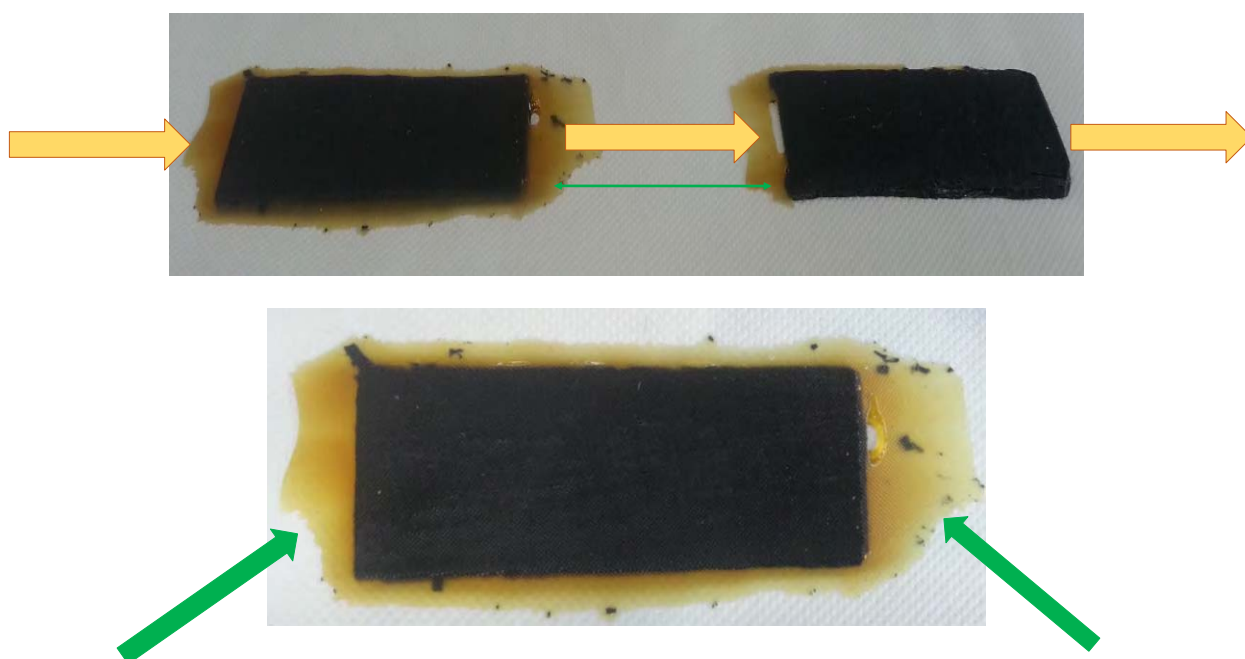


Figure 4.5 : tapis de NTCs de dimensions 120 x 50 mm et d'épaisseur initiale 5,0 mm imprégnés par une matrice époxy (nuance RTM 6) à l'issue de l'infusion, de la cuisson et du démoulage de l'ensemble « bâche à vide – tissu drainant - tissu d'arrachage » présent sur la table chauffante (cf. photos chapitre 2) ;

Un avantage majeur de ce procédé réside dans le fait que la résine d'imprégnation pénètre et subsiste uniquement au sein de l'espace poreux inter-tube du tapis, sans surépaisseur au niveau des faces supérieures ou inférieures déposées directement sur la table chauffante plane. Seuls quelques résidus de RTM 6 (ou de SICOMIN) subsistent latéralement, comme identifié sur la figure 4.5 (cf. flèches vertes).

La figure 4.6 donne un aperçu complémentaire des différentes dimensions de tapis qu'il est possible d'imprégner selon le procédé d'infusion, lequel est bien plus modulable que la voie liquide, car il est très facilement adaptable à la géométrie des pièces, malgré une utilisation plus importante de consommables non

réutilisables (tuyaux en silicone ou en plastique, bâche à vide, tissu drainant et d'arrachage, mastic d'étanchéité) ainsi qu'une étape de nettoyage nécessaire (prises de vide, surface de la table chauffante).

Le seul léger inconvénient reste la persistance d'une légère courbure dirigée vers le bas (principalement dans le sens de la longueur) au niveau des nanocomposites 1D finaux de dimensions 120 x 50 mm ou 250 x 50 mm, de manière similaire à ce qui a été précédemment établi au niveau des composites obtenus par voie liquide. Cela signifie que la pression uniforme appliquée par l'ensemble « tissu d'arrachage - tissu drainant – bâche à vide » par le biais d'un vide inférieur à 2,0 mbars ne s'avère pas suffisante pour totalement résorber la courbure du tapis apparaissant lors du décollement manuel à la lame de rasoir.

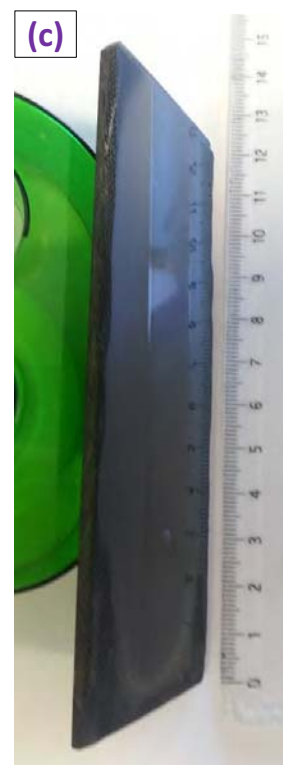


Figure 4.6 : gamme des différentes dimensions de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » à l'état poli-miroir (reflet volontaire de la lumière) d'épaisseur homogène (allant de 2,0 à 5,0 mm) qu'il est possible d'obtenir par infusion : 15 x 15 mm, 80 x 50 mm, 220 x 50 mm ;

Un polissage miroir plus long (par rapport au cas où l'échantillon ne présenterait aucune courbure avec un tapis de NTCs parfaitement rectiligne) est donc nécessaire pour à la fois aboutir à une planéité correcte et atteindre le sommet de NTCs sur chacune des faces du composite 1D de grande dimension, ce qui entraîne par conséquent une perte de matière relativement significative (à hauteur de quelques centaines de micromètres d'épaisseur, limitée au maximum à 1,0 millimètre de tapis de NTCs alignés).

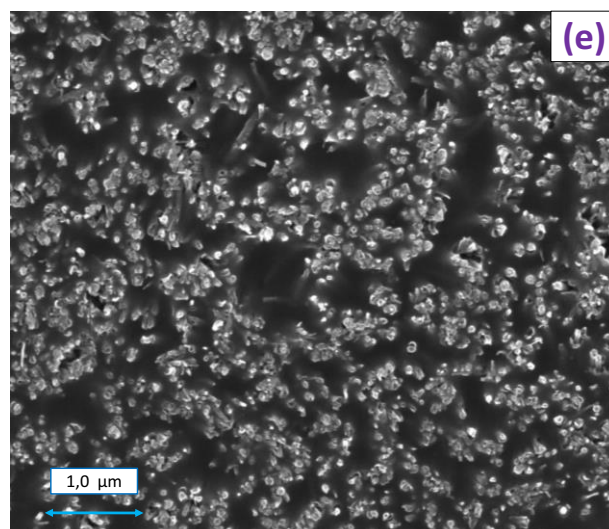
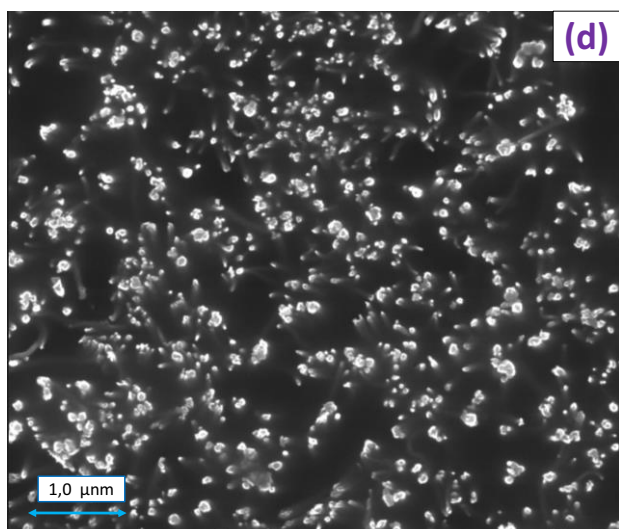
4.1.4. Traitement de surface (polissage et gravure ionique réactive (RIE))

Les figures 4.7 et 4.8 ci-dessous illustrent les différents systèmes époxy seuls et les nanocomposites 1D « tapis de VACNT / époxy » à l'état poli miroir à l'issue d'un polissage sur des disques de carbure de silicium et sur des feutres avec dépôt d'une suspension diamantée, à des dimensions respectives de 15 x 15 mm et 120 x 50 mm:



(d)

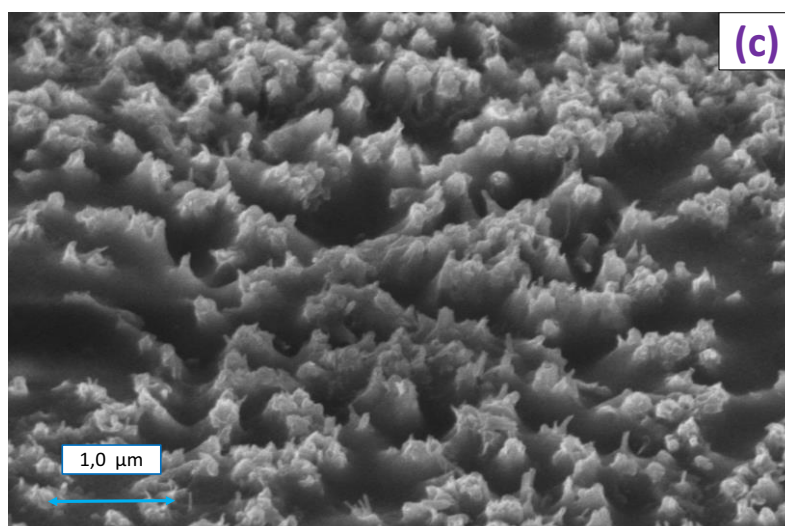
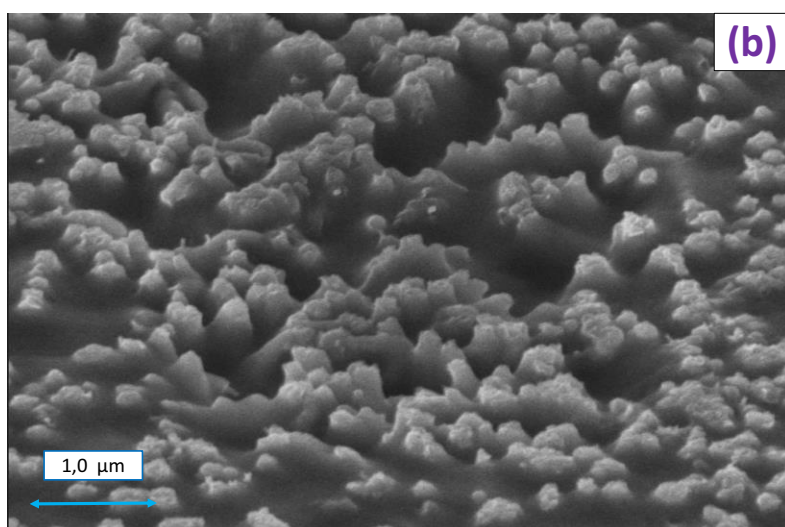
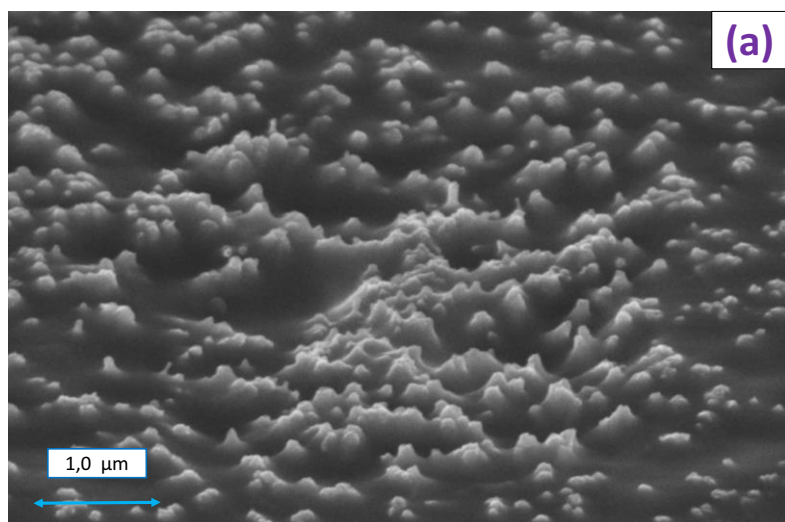
(e)



L'état de surface miroir obtenu par le biais d'un polissage final sur des feutres recouverts d'une suspension constituée de grains de diamant abrasifs de dimensions micrométriques s'avère en particulier remarquablement dépourvu de micro-fissures. Une étude statistique menée sur des micrographies de MEB-FEG comme celles de la figure 4.8 (a) permet en outre de mettre en évidence que la plupart des NTCs émergent de la matrice époxy sur une hauteur minimale de 50 nanomètres. Afin de pouvoir faire davantage affleurer les NTCs du tapis imprégné, des traitements de gravure sèche ionique (RIE) sous un plasma de dioxygène ont également été appliqués sur chacune des surfaces de quelques échantillons composites « VACNT-50 / EPON 812 » poli-miroir pendant des durées de 1 ou de 2 minutes (voir annexe 6). Des micrographies représentatives de ces surfaces prises au MEB-FEG à l'issue de ce traitement sont visibles sur les figures 4.9 (b) et (c).

D'après les micrographies représentatives de la figure 4.9, le traitement par RIE permet de faire émerger la majeure partie des NTCs de la matrice époxy sans induire des variations brusques en épaisseur, d'éliminer une bonne partie de l'excédent de polymère autour de ceux-ci de façon sélective, ainsi que de décaper de façon homogène la surface de façon à retirer la plupart des rugosités ou toute couche de résine qui les recouvrirait ou « beurrerait » en partie (effet indésirable du polissage mécanique).

En termes d'ordre de grandeurs, des échantillons composites juste poli-miroir voient les ménisques des NTCs émerger de la matrice époxy sur une hauteur d'environ 50 à 80 nm tandis que les mêmes échantillons ayant subi un traitement RIE d'une minute dépassent du système EPON 812 d'une hauteur d'environ 100 nm (101.5 ± 32.3 nm) et que ceux ayant été gravés durant deux minutes émergent d'environ 140 nm (141.7 ± 18.1 nm). De façon cohérente, la longueur d'émergence des NTCs hors du polymère est donc d'autant plus élevée que la durée d'exposition au traitement est importante, tandis que l'ablation du polymère apparaît comme étant globalement uniforme. Le sommet des NTCs commence néanmoins à se détériorer (phénomène d'amorphisation) à partir d'une durée de traitement RIE de deux minutes, même si une étude plus fine de la structure de ceux-ci serait nécessaire afin de pouvoir conclure de manière plus rigoureuse. Les NTCs étant davantage dégagés du polymère, le nombre de NTCs susceptibles d'être contactés dans le cadre de mesures de transport électrique ou thermique sur une surface donnée sera d'autant plus important que la durée de RIE sera élevée.



4.2. Elaboration de composites constitués de NTCs aléatoirement répartis

En parallèle des synthèses CVD de différents types de VACNT dont la plupart ont vocation à être imprégnés par différentes nuances de matrice époxy dans l'optique d'élaborer des nanocomposites 1D (c'est-à-dire renforcés par des NTCs verticalement alignés), l'idée a été soumise de comparer les propriétés mécaniques et thermiques de ceux-ci avec celles de nanocomposites constitués de NTCs aléatoirement répartis au sein de la matrice choisie. L'idée est de pouvoir estimer si les propriétés des nanocomposites 1D dans leur orientation longitudinale et transverse (par rapport à l'axe principal d'alignement des NTCs) sont supérieures à celles de nanocomposites à NTCs dispersés (comme l'affirment de nombreuses études de la littérature, voir chapitre 1), et si oui de quantifier le gain en valeurs relatives. Cela n'a évidemment de sens que si l'on raisonne sur des matériaux composites denses, d'épaisseur comparable, constitués de NTCs aux caractéristiques identiques, issus du même procédé de synthèse et possédant des teneurs volumiques en NTCs équivalentes à celles des composites à NTCs alignés.

4.2.1. Dispersion de NTCs alignés en milieu aqueux

Un certain nombre de dispersions en NTCs ont ainsi été préparées (cinq au total). Le choix s'est porté sur une concentration massique totale de 4,0 % en NTCs, avec uniquement des VACNT-50 synthétisés sous argon seul à 850°C (un seul type de VACNT choisi). Pour cela, le solvant choisi a été de l'eau déminéralisée (ou déionisée) associée au surfactant permettant la meilleure dispersion des NTCs synthétisés au LEDNA, à savoir le Brij® S20 (pour plus de détails, se référer à la thèse de Nicolas Debski [Debski, 2014]). Ce surfactant (formule $(C_2H_4O)_n C_{18}H_{38}O$, numéro CAS 9005-00-9, masse volumique de 0,964 g/cm³ à température ambiante, fournisseur Sigma-Aldrich®), appelé également polyoxyéthylène (20) stéaryl éther ou encore Polyéthylène glycol octadécyl éther, se présente sous la forme de cristaux solides blancs. La première étape consiste à dissoudre le surfactant dans de l'eau déminéralisée. Afin d'assurer une dispersion ultérieure effective des NTCs et au regard du retour d'expérience du LEDNA sur le sujet, une concentration totale de 2,5 % en masse de Brij® S20 supérieure à la concentration totale en NTCs a été imposée, tandis qu'une concentration initiale de VACNT-50 de 2,0 % en masse est imposée dans un premier temps. En effet des essais préliminaires ont permis de mettre en évidence qu'une concentration directe de 4,0 % en masse de NTCs (associée à une concentration de 5,0 wt % en surfactant) ne permettait pas d'aboutir à une dispersion correcte de ces derniers. Voilà pourquoi il a été préférable de découper le procédé en deux étapes successives : tout d'abord la préparation de dispersions à 2,0 % de VACNT-50 en masse (et à 2,5 % en masse de Brij® S20), puis une évaporation douce et lente de la moitié de la masse d'eau contenue dans le flacon sur une plaque chauffante de manière à obtenir des solutions concentrées à 4,0 % en masse de NTCs.

Afin de connaître les masses précises respectives de surfactant et de VACNT-50 à ajouter à une masse d'eau connue, la relation (Eq. 4-1) permet d'accéder à la masse totale (égale à la somme des masses d'eau, de surfactant et de NTCs) qui est ici la seule inconnue :

$$m(\text{Eau déminéralisée}) + m(\text{totale}) \times 0,025 + m(\text{totale}) \times 0,020 - m(\text{totale}) = 0 \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Cela permet alors de pouvoir calculer les masses de Brij® S20, puis de VACNT-50 à ajouter. Le tableau 4.1 ci-dessous résume ainsi les masses caractéristiques des quatre dispersions « NTCs multi-feuillets – Brij® S20 – Eau déminéralisée » préparées avec les concentrations en VACNT-50 et en surfactants précédemment citées :

Tableau 4.1 : Masses respectives des différents constituants des quatre dispersions « VACNT-50 / Brij® S20 / Eau déminéralisée » préparées, concentrées à 2,0 % en masse de NTCs et à 2,5 % en masse de surfactant Brij® S20 ;

| Dispersion | N°1 | N°3 | N°4 | N°5 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Masse de NTCs (mg) | 278,5 | 351,8 | 362,3 | 374,9 |
| Masse de Brij® S20 (mg) | 348,2 | 439,8 | 452,9 | 468,6 |
| Masse d'eau déminéralisée (g) | 13,30 | 16,8 | 17,3 | 17,9 |
| Masse totale (g) | 13,93 | 17,59 | 18,12 | 18,74 |

A chacune des étapes ou ajouts d'un des trois constituants, des pesées sont systématiquement effectuées de façon à connaître à tout instant la composition du mélange en tenant compte des pertes de masse résiduelles. Après dissolution des cristaux de surfactant dans l'eau déminéralisée par passage aux ultra-sons durant au moins 30 min, les NTCs découpés en petits morceaux à la lame de rasoir (épaisseur supérieure à 1,5-2,0 mm) sont ajoutés à la solution (masse comprise entre 350 et 470 mg par flacon) et dispersés durant plusieurs heures à l'aide d'une sonde à ultra-sons à 50 % de sa puissance, soit 375 W (Bioblock Scientific Vibra-Cell 75043, cycle d'US envoyés durant 1,0 sec suivis d'1,0 sec de repos). Afin d'éviter toute évaporation due à l'échauffement induit par la sonde US en fonctionnement, le flacon est immergé aux trois-quarts dans un bain thermostaté dont la température est maintenue proche de 0°C. Les dispersions étant très concentrées et les NTCs étant particulièrement longs et introduits en gros morceaux de plusieurs centaines de micromètres de largeur, des durées d'ultrasons particulièrement longues de 7 à 8h00 (durée totale effective comprise entre 14 et 16h00) ont été choisies afin d'être bien certains que l'ensemble des NTCs soient bien individualisés. Des observations (fond clair en lumière incidente) au microscope optique (Olympus BX 60) sont ensuite réalisées juste après avoir déposé une goutte de dispersion de concentration à 2,0 % en masse de VACNT-50 entre deux lames de verre (afin d'éviter la formation de fagots ou d'agglomérats de NTCs). Les clichés pris au moyen du logiciel AnalySIS permettent alors de juger de manière qualitative de l'état de dispersion des NTCs au sein du mélange (voir figure 4.10 ci-dessous) :

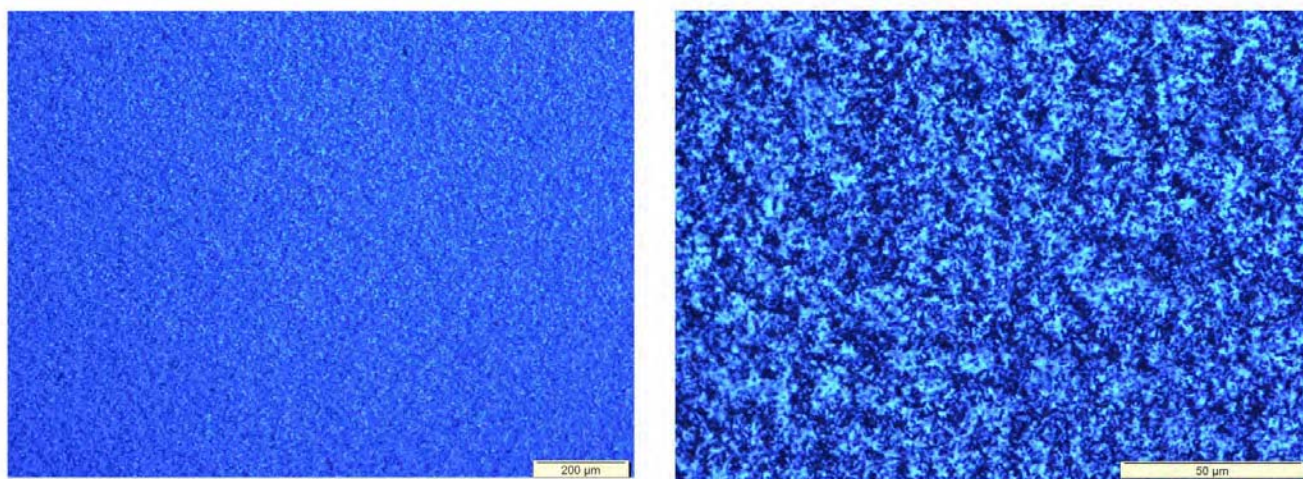
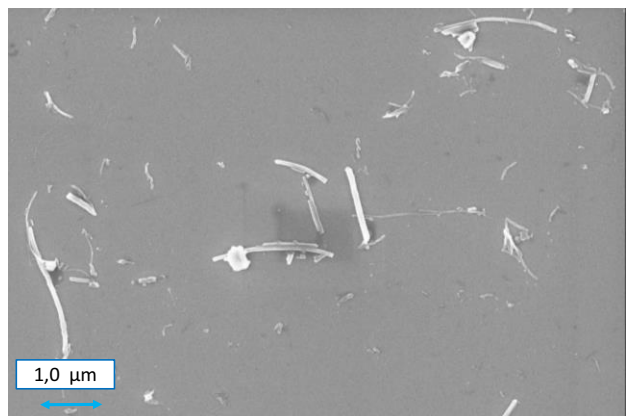
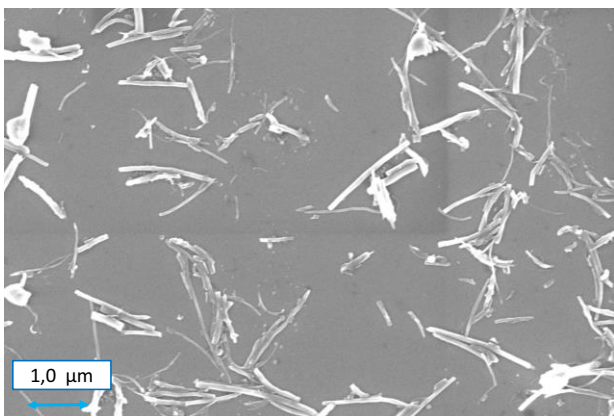
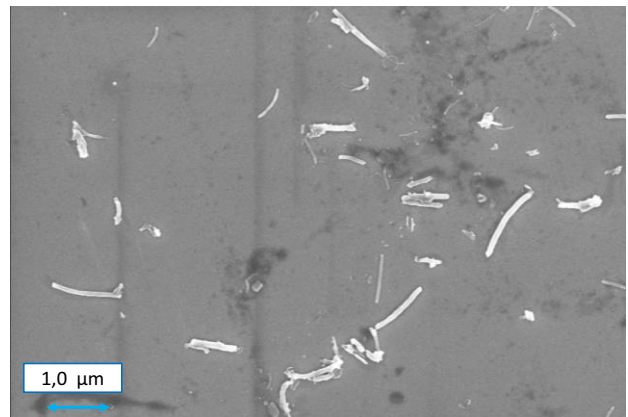
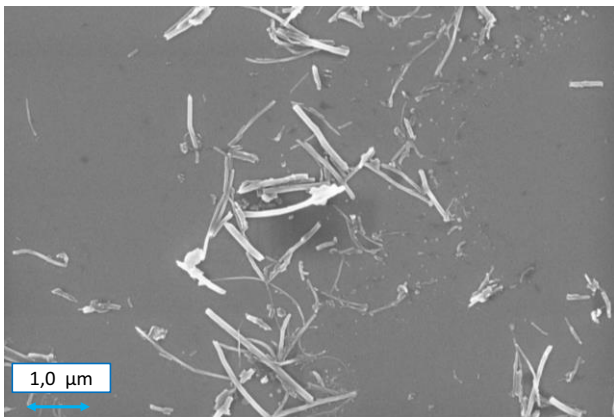


Figure 4.10: deux clichés caractéristiques de dispersions à 2,0 % en masse de NTCs pris à deux grossissements différents ;

Globalement parlant, les dispersions concentrées à 2,0 % en masse de NTCs préparées montrent des NTCs bien individualisés avec peu de zones moins concentrées en NTCs ou agglomérées. Afin d'obtenir des dispersions concentrées à 4,0 % en masse de NTCs, il est nécessaire de réaliser une dernière étape d'évaporation douce d'une masse équivalente à la moitié de celle de l'eau déminéralisée subsistant dans le flacon, à une température de 60°C au sein d'une étuve. Des contrôle de masse très réguliers (toutes les 10 à 30 minutes) sont pour cela nécessaires afin d'être sûr d'arrêter l'évaporation au bon moment. Les dispersions concentrées à 4,0 % en masse de VACNT-50

sont alors obtenues et leur état est ausculté au microscope (dépôt d'une goutte entre deux lames en verre). Les gouttelettes sont tellement concentrées en NTC qu'il est très difficile d'obtenir une image claire. Néanmoins



mélangés aux NTCs) constitués de ces mêmes VACNT-50. Seuls les nanocomposites renforcés par des VACNT-25 (de teneur volumique moyenne en NTCs de $3,7 \pm 1,5$ %) pourront ainsi voir leurs propriétés être comparées à celles des nanocomposites à NTCs, étant donné que les nanocomposites élaborés à partir des VACNT-50 posséderont une fraction volumique en NTCs moyenne au minimum deux fois supérieure comme indiqué au tableau 3.4 ($13,6 \pm 2,6$ % pour les VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C, et $9,3 \pm 2,0$ % pour les VACNT-50 obtenus sous argon/hydrogène à 800°C).

Cette sous-partie ayant présenté les différents types de VACNT et dispersions de NTCs préparées, ainsi que l'ensemble des caractéristiques propres à ceux-ci, la suivante va se focaliser sur les méthodes d'imprégnation de ceux-ci dans l'optique d'homogénéiser la répartition aléatoire des NTCs au sein de la matrice époxy choisie. Pour cela, les dispersions aqueuses de NTCs vont être directement mélangées à la résine fluide afin de préparer des nanocomposites à matrice organique constitués de nanotubes de carbone (alignés ou aléatoirement répartis) de longueur, dimensions et caractéristiques homogènes, et dépourvus de toute trace d'eau qui va être éliminée. Les différentes étapes d'élaboration de ces composites vont être explicitées, avec pour chacune d'elles un ensemble de caractérisations permettant de contrôler leur état morphologique et physico-chimique.

4.2.2. Préparation des composites « NTCs dispersés / RTM 6 »

A partir des cinq dispersions à 4,0 % en masse (soit environ 2,04 % en volume) de VACNT-50 (100 % argon à 850 °C) préparées, deux nanocomposites renforcés par des NTCs aléatoirement répartis ont pu être réalisés et polis à l'état miroir. Des teneurs respectives de 3,0 et 5,0 % en volume dans le composite ont été fixées afin de pouvoir comparer les futures propriétés de ces composites à celles des « VACNT-25 / époxy » qui ont une teneur volumique en NTCs similaire ou très proche. Pour cela, il est nécessaire de faire évaporer la totalité de l'eau présente tout en assurant une dispersion homogène des NTCs au sein de la résine époxy choisie. Pour ce faire, les systèmes EPON 812 et SICOMIN ne peuvent pas être employés ici car même à 50-60 °C ils commencent à gélifier et à réticuler (température de cuisson de 60 °C pour rappel) en à peine 30 à 60 minutes, ce qui est une durée insuffisante pour faire évaporer quelques millilitres (ou milligrammes) d'eau. Si l'on considère à présent le système RTM 6 (extrêmement visqueux à température ambiante), les travaux de thèse d'Ihab El Sawi [El Sawi, 2010] ont montré que mélanger mécaniquement un ensemble « NTCs double-parois – surfactant HDA (hexadécylamine) – eau déminéralisée – RTM 6 » avec une hélice durant 30 minutes à 80 °C à 2 000 tours/min, puis que disposer ce mélange au sein d'un évaporateur rotatif à 80 °C durant 2h30 sous un vide primaire d'environ 160 mbars permettait non seulement de retirer la totalité de l'eau présente initialement, mais également de disperser l'équivalent de 0,4 % en masse de NTCs au sein de la résine époxy sous un aspect de faisceaux très fins (longueur caractéristique comprise entre 8 et 60 nm), en dépit de la présence de quelques agglomérats sphériques locaux de quelques micromètres de longueur. Ces paramètres sont le fruit d'un travail d'optimisation ayant consisté à minimiser le plus possible le degré d'avancement de la résine RTM 6 (égal à 0,07) induit par les effets thermiques et pression. Ce procédé permet ainsi de déclencher la réticulation à 180 °C uniquement lorsqu'il n'y a plus aucune trace d'eau dans le mélange.

En dépit d'un surfactant de nature différente ainsi que de concentrations en NTCs nettement plus importantes, le fait d'employer une nuance identique de matrice époxy (RTM 6) dans l'optique de disperser aléatoirement des NTCs multi-feuillets (au diamètre externe moyen bien plus élevé que celui de NTCs double-paroi) nous a conduits à reprendre et à ajuster le protocole suivi par Ihab El Sawi. Dans notre cas, les concentrations souhaitées en NTCs multi-feuillets (2,74 et 4,34 % en volume équivalent respectivement à 4,88 et 7,67 % en masse) sont en effet beaucoup plus élevées, ce qui nous a conduits à effectuer quelques tests et ajustements (par exemple de la RTM 6 seule avec de l'eau déminéralisée) afin d'employer des volumes suffisants lors des opérations de d'homogénéisation-évaporation. Ainsi la première étape de mélange mécanique à chaud au moyen d'une hélice

(ou d'un barreau magnétique de volume conséquent) nécessite un transvasage du mélange « suspensions de NTCs + résine RTM 6 » et induit de fait une perte de produits ; c'est la raison pour laquelle seule la seconde étape d'évaporation rotative du protocole d'El Sawi a été mise en oeuvre étant donné que nos volumes disponibles étaient bien plus faibles que les siens. De la même manière une stratégie « prudente » a consisté à imposer une température du bain chauffant de l'évaporateur plus modérée avec un vide plus poussé (que celui d'El Sawi). De l'eau déminéralisée supplémentaire a enfin été ajoutée à celle de nos dispersions afin d'entraîner et de disperser au mieux les VACNT-50 au sein de la résine fluide.

Connaissant la masse de NTCs contenue dans chacune des suspensions préparées, il est facile d'estimer quelle est la masse de résine RTM 6 à prélever et à verser dans le ballon de l'évaporateur rotatif (une dizaine de grammes seulement étant donné les faibles quantités de VACNT-50 à disposition). La résine contenue dans des flacons en verre est dégelée et trempée dans de l'eau tiède afin que de la rendre suffisamment fluide de façon à prélever de manière plus pratique la quantité souhaitée. Une température de 60 °C associée à une pression relative de - 850 mbars (par rapport à la pression atmosphérique à température ambiante, soit environ 160 mbars en valeurs absolues), une durée d'évaporation d'au moins 2h30 ainsi qu'une vitesse de rotation du ballon de 50-60 trs/min ont ainsi été les paramètres optimaux imposés. Le vide est tiré grâce à une pompe à vide double-chambre dont la pression de vide en millibars est modulable grâce à une console d'asservissement permettant d'ajuster la pression de façon précise, tandis qu'une vanne manuelle permet de remonter en pression en cassant le vide. Le tableau 4.2 ci-dessous résume ainsi les masses et teneurs principales en NTCs employées lors de l'étape d'incorporation homogène des NTCs au sein de la résine époxy RTM 6 :

Tableau 4.2 : masses et teneurs (volumiques et massiques) des principaux constituants des deux suspensions conduisant à deux composites « NTCs aléatoirement dispersés / RTM 6 » de teneurs volumiques respectives en NTCs souhaitées égales à 2,75 et 4,34 vol. % ;

| | Suspension n°1 (dispersions n°1 et 3 + RTM 6) | Suspensions n°2 (dispersions n°4 et 5 + RTM 6) |
|--|--|---|
| Masse de NTCs (mg) | 559,3 | 675,1 |
| Masse de Brij S20® (mg) | 699,2 | 843,9 |
| Teneur volumique en NTCs souhaitée (%) | 2,75 | 4,34 |
| Teneur massique en NTCs correspondante (%) | 4,88 | 7,67 |
| Masse de RTM 6 à ajouter correspondante (g) | 10,19 | 7,22 |
| Masse totale réelle (g) | 11,45 | 8,80 |
| Teneur volumique en surfactant Brij S20® (%) | 7,12 | 11,26 |
| Teneur volumique en RTM 6 (%) | 90,13 | 84,40 |

Sous la double hypothèse de considérer que la totalité de l'eau contenue dans les dispersions initiales ait été évaporée et que la masse de surfactant résiduelle puisse être négligée, la masse de RTM 6 qu'il est nécessaire d'ajouter dans le ballon peut alors être déterminée via la relation (Eq. 4-2) suivante :

$$m(\text{RTM 6}) = m(\text{NTCs}) \times \frac{1 - \psi_{\text{mass. NTCs}}}{\psi_{\text{mass. NTCs}}} - m(\text{Brij S20}^{\circ}) \quad (\text{Eq. 4-2})$$

avec :

- $m(\text{RTM 6})$ la masse de RTM 6 ;
- $m(\text{NTCs})$ la masse de NTCs dispersés ;
- $m(\text{Brij S20}^{\circ})$ la masse de surfactant Brij S20[®] ;
- $\psi_{\text{mass. NTCs}}$ la teneur massique en NTCs (%);

La masse du ballon sec et vide étant connue au même titre que celle des VACNT-50, de surfactant, d'eau et de RTM 6 présentes initialement au sein du ballon, des contrôles en masse réguliers permettent de savoir en temps réel quelle quantité d'eau résiduelle est présente au sein de la pâte de résine noircie par les NTCs. Une évaporation de plusieurs heures dans ces conditions est malheureusement insuffisante pour supprimer les dernières traces d'eau. C'est la raison pour laquelle la température du bain chauffant est augmentée à 70 °C et que la pression est abaissée à -900 / -925 mbars sous la pression atmosphérique après 1h30 – 2h00 d'évaporation. Après 4h00 d'évaporation-homogénéisation au sein de la RTM 6, seule une masse d'eau déionisée inférieure à 300 mg subsiste au sein du mélange pour une masse d'eau initiale supérieure à 50 grammes (soit moins de 0,6 % d'eau résiduelle en masse).

Les NTCs mélangés à la RTM 6 sont ensuite versés dans une coupelle en aluminium, laquelle est progressivement chauffée de l'ambiante jusqu'à 180 °C. Une fois le palier atteint, la cuisson est imposée durant au moins 120 min dans le four sous air à la pression atmosphérique. La persistance du surfactant Brij[®] S20 toujours éventuellement présent à l'issue de l'évaporation rotative et après la cuisson du nanocomposite formé n'a pas pu être déterminée par analyse thermogravimétrique couplée à une DSC à la fois sous air et sous vide partiel (afin de reproduire les conditions de l'expérience). En revanche une ATG simple sous argon à pression atmosphérique a montré que les cristaux de surfactant subissaient une perte de masse très rapide à partir de 320 °C jusqu'à environ 380 °C. Comme l'a montré l'étude d'El Sawi avec l'hexadécylamine [El Sawi, 2010], il est ainsi très probable que le surfactant reste entièrement adhérent sur la couche externe des NTCs lors de l'évaporation rotative, voire qu'il réagisse avec certaines fonctions de la résine RTM 6 sans subir de dégradation même partielle à la température de cuisson imposée (180 °C). C'est la raison pour laquelle la masse de surfactant présente dans la dispersion « NTCs multi-feuillets – Brij S20[®] - Eau déminéralisée » qui est destinée à être mélangée à de la RTM 6 sera prise en considération lors de la détermination de la teneur volumique en NTCs au sein du composite « NTCs dispersés / RTM 6 » final (voir sous-partie suivante 4.3.2. et tableau 4.7 suivants). Comme pour les nanocomposites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy », un polissage miroir est finalement effectué sur ces matériaux comportant des NTCs aléatoirement répartis.

4.3. Caractérisations physico-chimique et morphologique des nanocomposites « nanotubes de carbone / matrice époxy »

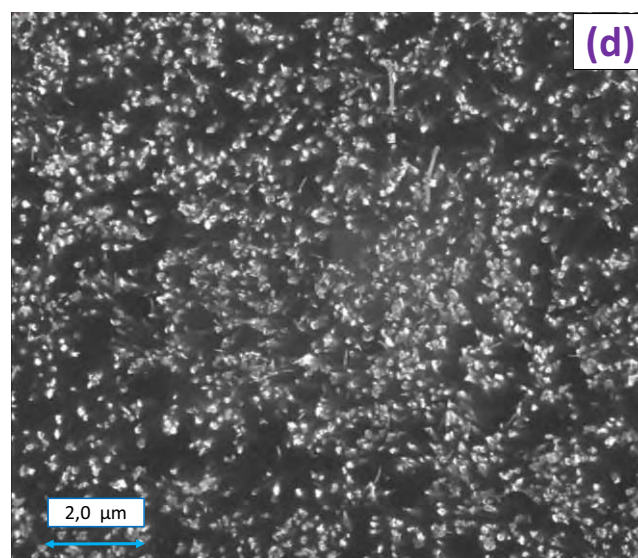
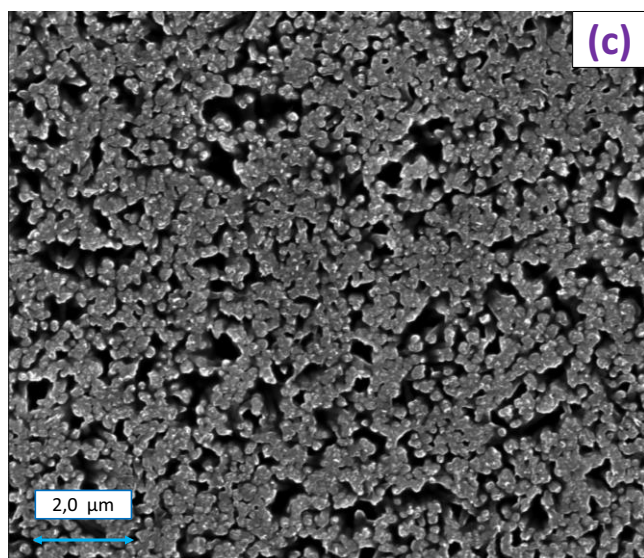
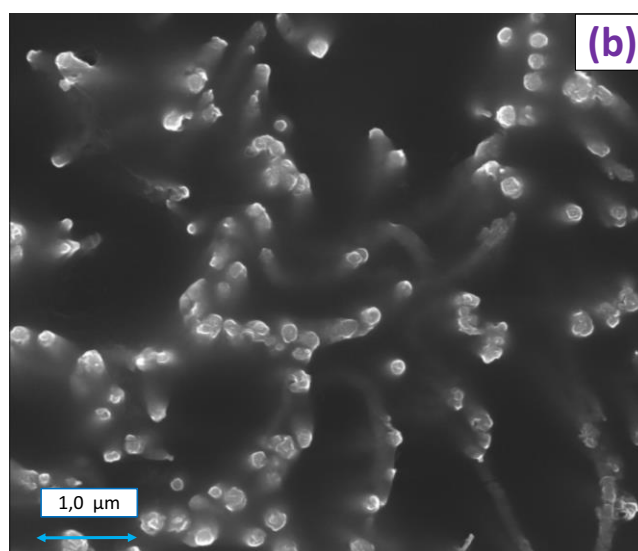
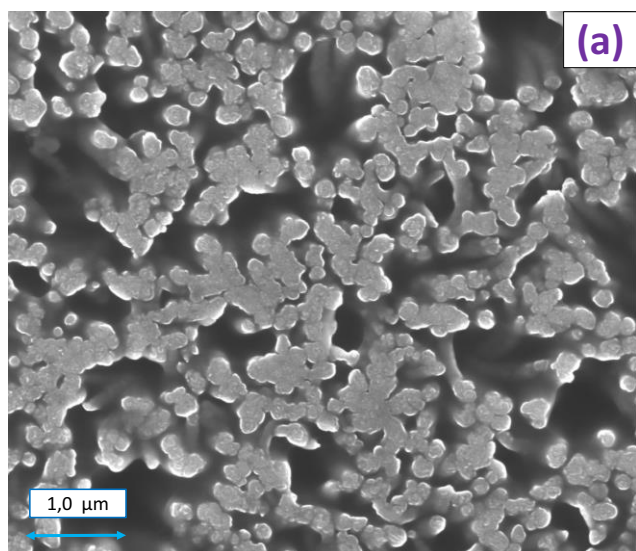
4.3.1. Observations morphologiques des différents nanocomposites à NTCs alignés et aléatoirement répartis

Les différents nanocomposites 1D ont été observés sur chacune de leur face ainsi qu'au niveau d'une section ouverte par cryofracturation. La « face du dessous » désigne ici la face du nanocomposite poli-miroir correspondant à la face du tapis de NTCs directement en contact avec le substrat lors de leur croissance. A l'inverse, l'appellation « face du dessus » (pour un nanocomposite poli-miroir) correspondra à la face opposée à la face du dessous, c'est-à-dire proche de la face au niveau de laquelle se trouve le sommet du tapis de NTCs alignés. Cela n'est en réalité pas rigoureusement exact car une épaisseur de tapis équivalente à au moins 100-200 µm a été

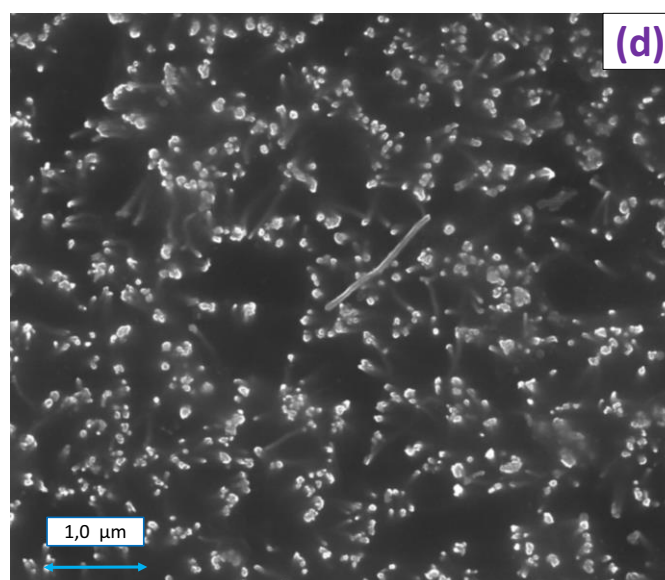
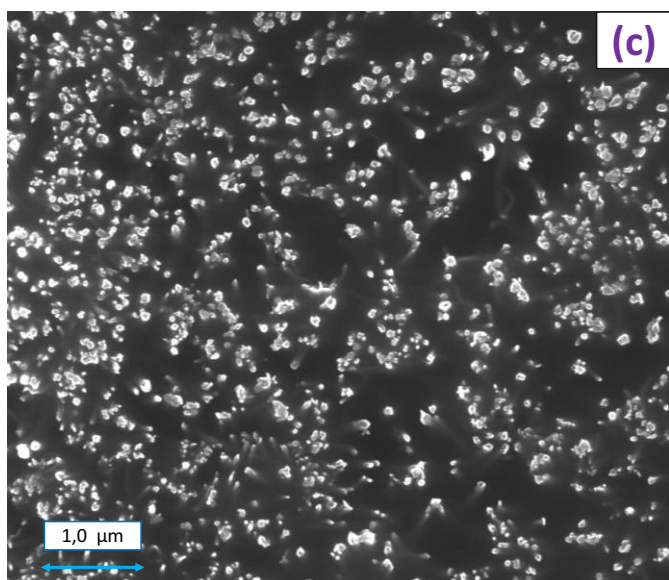
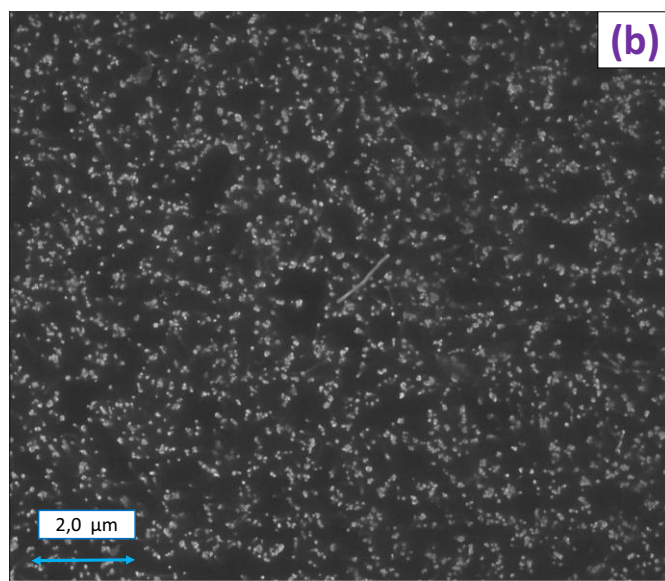
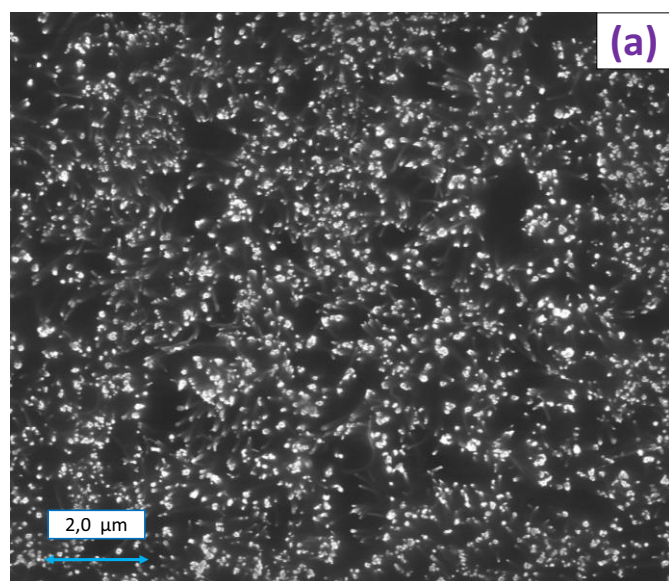
enlevée sur chacune des faces composites de façon à atteindre les NTCs sur l'ensemble de la surface qu'ils occupent tout en garantissant une épaisseur homogène (cf. figure 4.8).

Les figures 4.12 et 4.13 montrent ainsi des micrographies MEB-FEG de chacune des faces des composites respectifs VACNT-50/époxy et VACNT-25/époxy (à l'état poli-miroir) représentatives des différents nanocomposites imprégnés par les trois systèmes époxy précédemment énoncés.

Plusieurs choses sont à signaler au vu des différentes micrographies des deux faces des nanocomposites 1D poli-miroir. Tout d'abord au niveau des faces de composites « VACNT-50 / époxy », les zones comportant des regroupements locaux de plusieurs NTCs sous la forme de fagots ou à l'inverse celles uniquement constituées de matrice époxy s'avèrent relativement rares. Par conséquent, la grande majorité des NTCs constituant les différents tapis sont bien individualisés en dépit d'un certain nombre de contacts inter-tubes inévitables sur toute leur longueur. De plus, les micrographies prises à un grandissement identique présentent des différences visuelles évidentes en termes de diamètre externe moyen suivant la face considérée. Les faces poli-miroir du dessus révèlent ainsi la présence de NTCs dont les diamètres externes sont (qualitativement) au moins deux fois plus importants (moyenne supérieure à 100 nm) que ceux visualisés sur les faces poli-miroir du dessous (moyenne proche de 50 nm) des composites renforcés par des VACNT-50, quel que soit le système époxy avec lequel ils se trouvent enrobés



A l'inverse, les composites 1D renforcés par des VACNT-25 ne montrent pas de différence évidente entre les faces du dessus et du dessous. Cela s'explique grâce aux observations effectuées dans l'épaisseur des tapis par microscopie électronique et spectroscopie Raman (voir la sous-partie 3.2.4), lesquelles montrent que les tapis de VACNT-25 bruts possèdent peu de différences (en termes de diamètre ou de défauts structuraux) entre la base et le sommet, tandis que les VACNT-50 bruts voient une gangue de carbone amorphe se déposer radialement (et



faces de chaque composite à l'état poli miroir (moyenne des faces du dessous et du dessus pour chacun d'eux), s'avèrent comprise dans une gamme $\{1,3 - 5,3 \times 10^9\}$ NTCs/cm² pour les composites VACNT-50 / époxy, et $\{2,5 - 5,0 \times 10^9\}$ NTCs/cm² pour les composites VACNT-25 / époxy. Ces résultats s'avèrent en outre très proches de ceux précédemment mesurées par Villeneuve et al. ou F. Roussel dans sa thèse au niveau d'échantillons de tapis (imprégnés par une matrice époxy) d'épaisseurs respectives 150 μ m ($4,3 \pm 1,5 \times 10^9$ NTCs.cm⁻² sans traitement de gravure sèche "Reactive Ion Etching") et 1,0 mm ($5,6 \pm 1,6 \times 10^9$ NTCs/cm² avec gravure RIE) ([Villeneuve, 2012], [Roussel, 2012]). Les densités surfaciques en NTC s'avèrent ainsi du même ordre de grandeur mais néanmoins quasi-systématiquement inférieures aux valeurs moyennes déterminées au tableau 3.4 sur les mêmes tapis de NTCs secs ($7.7 \pm 1.9 \times 10^9$ NTCs/cm² pour les VACNT-50 obtenus sous argon à 850°C, $7.5 \pm 2.8 \times 10^9$ NTCs/cm² pour les VACNT-25). Cette méthode de comptage de NTCs en surface de composites poli-miroir à partir de micrographies MEB sous-estime ainsi le nombre réel de NTCs affleurant en surface de chaque face de composite. Cela démontre ainsi que certains des NTCs alignés restent englués sous quelques nanomètres de matrice époxy « beurrant » la surface miroir, en plus de ceux qu'il est parfois difficile de distinguer les uns des autres lorsqu'ils se trouvent localement en contact les uns avec les autres. Il est par conséquent délicat de conclure au caractère réellement inhomogène de la densité en nombre de NTCs par unité de surface entre chacune des faces composites à l'état miroir. En outre, certaines études comme celle de Bedewy et al. (basées sur un suivi spatial de la croissance des NTCs du tapis en direct au moyen de rayons X diffusés au moyen d'un synchrotron) proposent un scénario supplémentaire permettant d'expliquer cette différence en termes de nombre de NTCs par unité de surface. Au bout d'une durée de synthèse donnée (et indéterminée), un certain nombre de NTCs pourraient se désolidariser de la base du substrat au niveau duquel est pré-déposé le catalyseur (par l'effet d'une désactivation de celui-ci ou d'un détachement mécanique par étirement des NTCs en contact local avec des NTCs voisins) et continueraient à accompagner les autres NTCs qui poursuivraient quant à eux leur croissance selon un mécanisme de croissance par la base. La croissance de ces NTCs serait de fait complètement interrompue de manière irréversible, ce qui leur conférerait une longueur fixe [Bedewy, 2009] et augmenterait la différence de densité en nombre de NTCs au fur et à mesure que la durée de synthèse serait importante. Ce phénomène tout à fait plausible, mais difficile à établir dans notre cas sans une étude in-situ au moyen d'un rayonnement synchrotron, est mis en évidence dans la figure 4.14 ci-dessous :

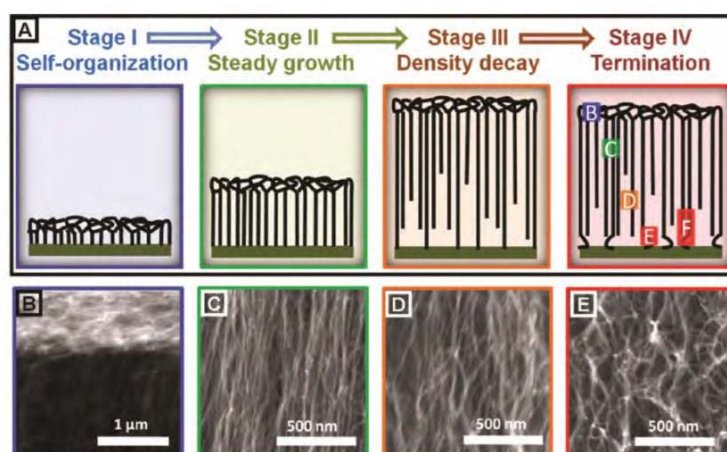
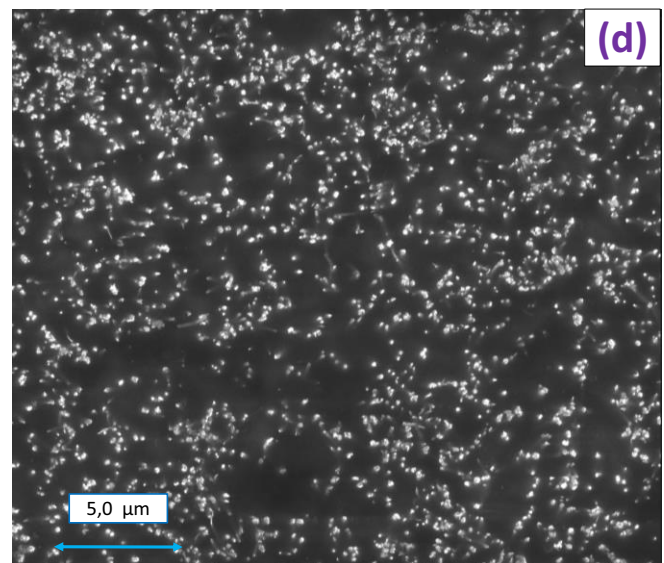
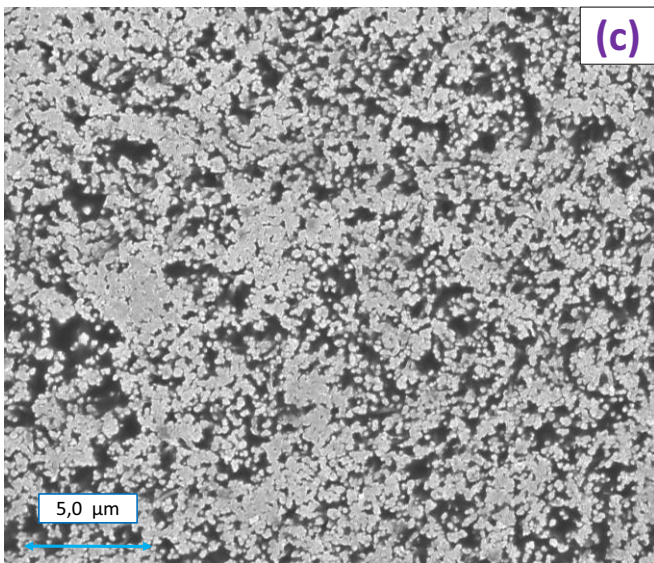
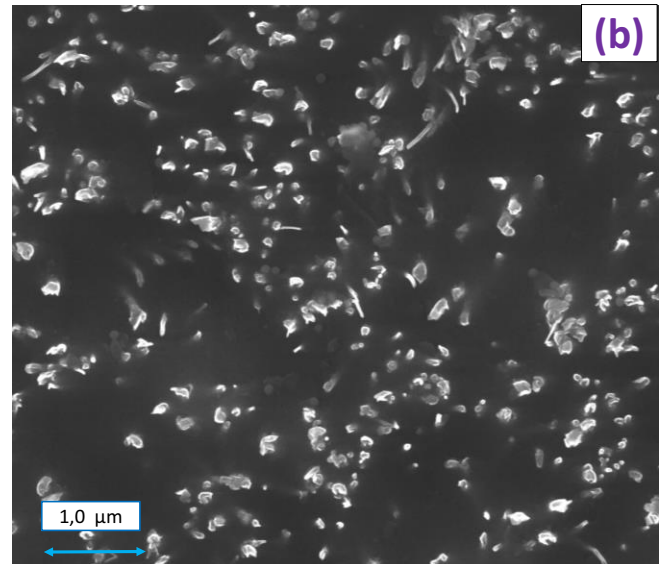
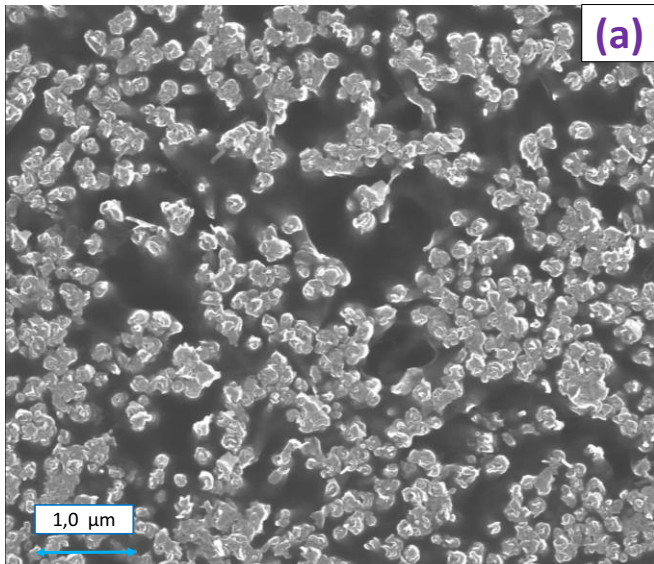


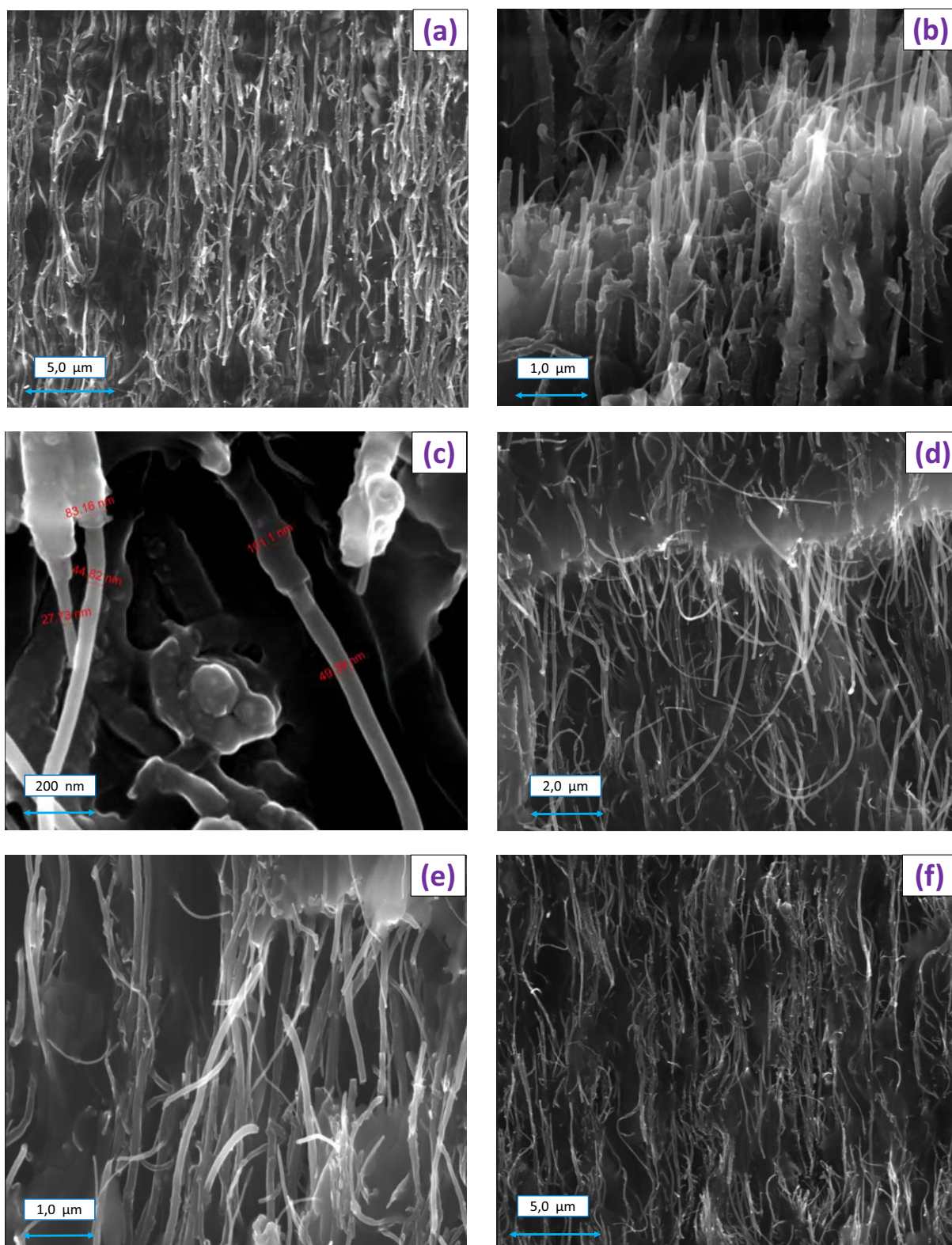
Figure 4.14 : schéma du mécanisme de croissance des NTCs constituant le tapis avec l'interruption progressive de la formation de certains NTCs se trouvant désolidarisés et sans contact avec le catalyseur présent en surface du substrat [Bedewy, 2009] ;

En conclusion, pour les composites comportant des VACNT-50, la densité en nombre de NTCs sur la face du dessus est fort probablement similaire à celle de la face du dessous étant donné que les NTCs sont intrinsèquement continus sur toute la hauteur du tapis ; en revanche la surface occupée par les NTCs sur la face du dessus est plus importante en raison de l'augmentation de leur diamètre. De plus, le comptage du nombre de NTCs au niveau des faces des composites à l'état miroir est entâché d'une erreur liée au fait que certains NTCs ne pointent pas à la

surface ou ne sont pas correctement visualisés. Cela revient à dire que lorsque l'on parle de la teneur volumique en NTCs, il s'agit en réalité de la somme de la contribution des NTCs réellement formés par CVD et de celle du carbone désorganisé présents au sein des tapis quand la durée de synthèse dépasse au moins soixante minutes.

Un travail similaire a été réalisé au niveau des faces de composites constitués de VACNT ayant subi un traitement de gravure sèche par un plasma de diazène, comme l'indique la figure 4.15 ci-dessous :

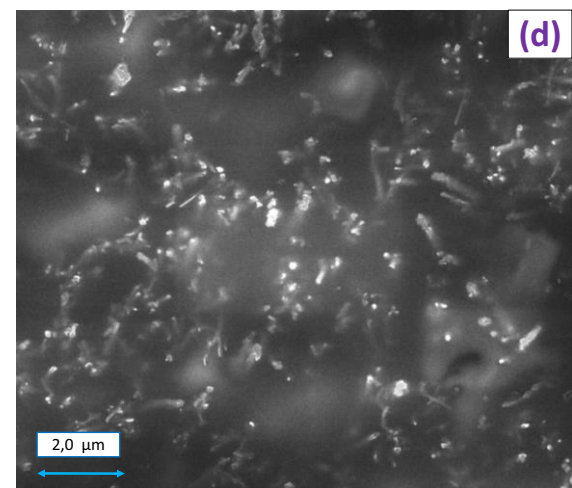
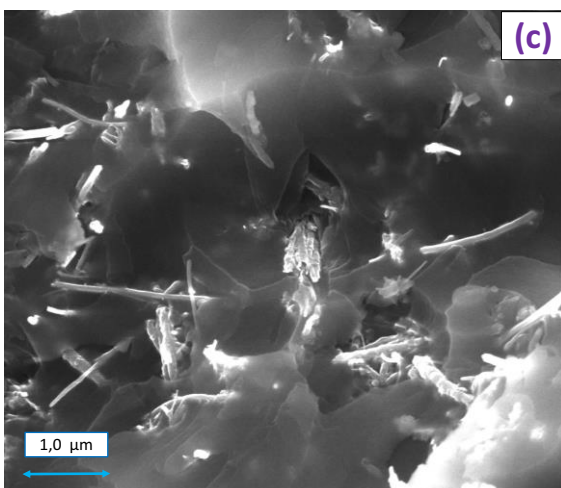
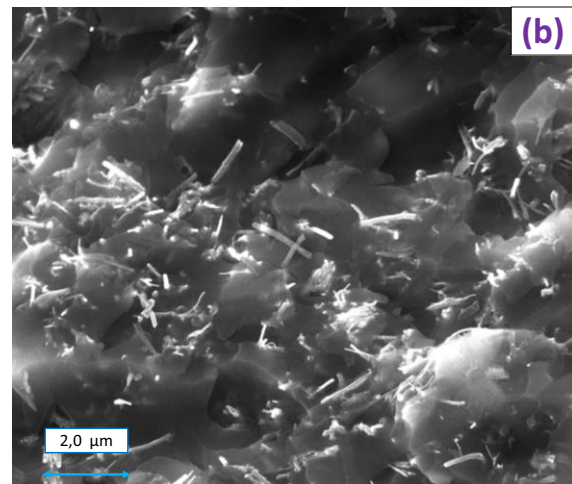
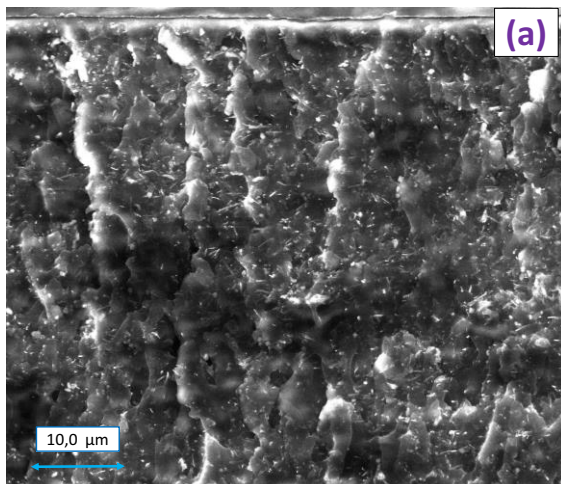




La figure 4.16. a) ci-dessus est révélatrice du caractère homogène de l'impregnation du fait du déchaussement très net des NTCs apparaissant sur les micrographies et causés par la cryofracture. D'une manière

qualitative, les micrographies ci-dessus montrent que tous les VACNT-50 sont recouverts d'une gangue de polymère attestant d'une imprégnation homogène de ceux-ci par chacune des trois nuances de matrice époxy. Les deux procédés en voie liquide ou par infusion permettent ainsi un dépôt continu et uniforme de résine autour de chaque NTCs constituant les tapis.

On constate également qu'en-dehors des porosités locales générées par la facture du matériau, aucune porosité significative n'est détectée au sein de la tranche des composites, ce qui témoigne d'une très bonne imprégnation de l'espace inter-tube des tapis de VACNT. En outre très peu de NTCs se voient regroupés en fagots à la vue de ces micrographies. Au niveau du degré d'alignement, la question de savoir si une perte globale d'alignement a lieu entre le tapis sec et le tapis imprégné par imprégnation a été investiguée par Huard et al. au niveau du procédé d'imprégnation par voie liquide avec la matrice EPON 812 [Huard, 2014]. Une conservation du degré d'alignement par rapport à la normale au substrat a été établie au moyen d'une étude en diffusion des rayons X, avec une valeur moyenne relativement faible de $6,5^\circ$. Une étude similaire n'a pas pu être menée au niveau des tapis imprégnés par infusion, notamment sur le fait de savoir si la pression appliquée par la bêche à vide génère



Les micrographies ci-dessus prises sur chacune des faces et des sections cryofracturées permettent d'affirmer que les NTCs sont correctement dispersés au sein du système RTM 6, avec peu de zones apparentes dépourvues de NTCs.

4.3.2. Détermination de la masse volumique et de la porosité des nanocomposites « nanotubes de carbone / époxy »

La masse volumique à température ambiante des matrices époxy réticulées à l'issue de la cuisson et celles des nanocomposites est mesurée à l'aide de la méthode de la pesée hydrostatique. Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.3 ci-dessous :

Tableau 4.3 : Masses volumiques moyennes (à température ambiante) mesurées des différents systèmes époxy et composites « NTCs alignés / époxy » 1D ou « NTCs aléatoirement répartis / RTM 6 » poli-miroir élaborés ;

| Matériau | Masse volumique mesurée (g/cm ³) | Masse volumique théorique indiquée par le fournisseur (g/cm ³) |
|--|--|--|
| Matrice EPON 812 | 1,30 | Non fournie |
| Matrice SICOMIN | 1,15 | 1,15 ± 0,01 |
| Matrice RTM 6 | 1,14 | 1,14 |
| Composite « VACNT-50 (100 % Ar à 850°C) / EPON 812 » | 1,39 ± 0,02 | Inconnue |
| Composite « VACNT-50 (100 % Ar à 850°C) / SICOMIN » | 1,27 ± 0,03 | Inconnue |
| Composite « VACNT-50 (100 % Ar à 850°C) / RTM 6 » | 1,27 ± 0,001 | Inconnue |
| Composite « VACNT-25 / EPON 812 » | 1,32 ± 0,01 | Inconnue |
| Composite « VACNT-25 / SICOMIN » | 1,17 | Inconnue |
| Composite « VACNT-25 / RTM 6 » | 1,17 ± 0,01 | Inconnue |
| Composite « NTC-50 dispersés / RTM 6 » | 1,16 ± 0,002 | Inconnue |

A partir des valeurs de masse volumique réelle (mesurée) et de masse volumique théorique dans l'hypothèse du cas idéal où les tapis de NTCs constituant les nanocomposites 1D seraient complètement densifiés, il est alors possible d'estimer la porosité réelle globale (ouverte et fermée) des différents matériaux élaborés (via le rapport entre la masse volumique réelle (déterminée par pesée hydrostatique) sur la masse volumique théorique). Les masses volumiques théoriques sont estimées à partir de la loi des mélanges (Eq. 4-3) ci-dessous :

$$\rho \text{ théorique (composite)} = \psi \text{ Volum. VACNT} \times \rho (\text{VACNT}) + (1 - \psi \text{ Volum. VACNT}) \times \rho (\text{époxy}) \quad (\text{Eq. 4-3})$$

avec

$$\psi \text{ Volum. VACNT} = \frac{\text{Masse volumique du tapis de NTCs alignés (loi des mélange avec le vide)}}{\text{Masse volumique des VACNT individuels (pycnométrie He)}} \text{ la teneur volumique en NTCs établie au chapitre 3;}$$

ρ (VACNT) la masse volumique individuelle moyenne des NTCs (VACNT-25 et VACNT-50) constituant le tapis mesurée par pycnométrie hélium (voir chapitre 3);

ρ (époxy) la masse volumique du système époxy imprégnant le composite 1D poli (reportée dans le tableau 4.3);

La porosité globale moyenne consiste à effectuer le rapport entre la masse volumique réelle (ou expérimentale) de chaque nanocomposite (déterminée par pesée hydrostatique) sur la masse volumique théorique dans le cas idéal où le matériau serait parfaitement densifié, par le biais de la relation (Eq. 4-4) ci-dessous:

$$\text{Porosité } P (\%) = 100 \times \left[1 - \frac{\rho_{\text{expérimentale (pesée hydrostatique)}}}{\rho_{\text{théorique (loi des mélanges)}}} \right] \quad (\text{Eq. 4-4})$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.4 ci-dessous:

Tableau 4.4: Masses volumiques moyennes expérimentales (réelle) et théoriques (densification complète des tapis de NTCs alignés) et porosité moyenne des différents composites 1D "tapis de NTCs alignés / époxy" (dimensions 15 x 15 ou 10 x 10 mm):

| | VACNT-50 / EPON 812 | VACNT-25 / EPON 812 |
|--|---------------------|---------------------|
| Masse volumique moyenne mesurée du système EPON 812 (g.cm⁻³) | 1,297 | |
| Teneur volumique moyenne en VACNT mesurée (%) | 13,644 | 3,663 |
| Masse volumique expérimentale moyenne (g.cm⁻³) – Pesée hydrostatique | 1,392 | 1,316 |
| Masse volumique théorique moyenne (g.cm⁻³) – Loi des mélanges | 1,393 | 1,319 |
| Porosité totale moyenne (%) | 0,109 | 0,226 |

| | VACNT-50 / SICOMIN | VACNT-25 / SICOMIN |
|--|--------------------|--------------------|
| Masse volumique moyenne mesurée du système SICOMIN (g.cm⁻³) | 1,146 | |
| Teneur volumique moyenne en VACNT mesurée (%) | 13,644 | 3,663 |
| Masse volumique expérimentale moyenne (g.cm⁻³) – Pesée hydrostatique | 1,270 | 1,169 |
| Masse volumique théorique moyenne (g.cm⁻³) – Loi des mélanges | 1,263 | 1,174 |
| Porosité totale moyenne (%) | ≈ 0 | 0,420 |

| | VACNT-50 / RTM 6 | VACNT-25 / RTM 6 |
|--|------------------|------------------|
| Masse volumique moyenne mesurée du système RTM 6 (g.cm⁻³) | 1,138 | |
| Teneur volumique moyenne en VACNT mesurée (%) | 13,644 | 3,663 |
| Masse volumique expérimentale moyenne (g.cm⁻³) – Pesée hydrostatique | 1,266 | 1,167 |
| Masse volumique théorique moyenne (g.cm⁻³) – Loi des mélanges | 1,256 | 1,167 |
| Porosité totale moyenne (%) | ≈ 0 | ≈ 0 |

Les valeurs de masses volumiques expérimentales et théoriques respectives sont dans l'ensemble très proches, ce qui induit des porosités très proches de zéro (valeur moyenne maximale égale à 0,42). Si certaines de ces teneurs en vide ne s'avèrent pas exactement nulles au niveau des composites à matrices SICOMIN et RTM 6, ce n'est pas si surprenant pour au moins deux raisons : tout d'abord les mesures de pesée hydrostatique ont été effectuées sur un nombre très restreint (seulement quelques unités) d'échantillons infusés (l'infusion ayant été majoritairement employée sur des tapis de grande dimension, et non sur des tapis de dimensions inférieures à 15 x 15 mm), ce qui n'a pas été le cas des tapis de NTCs imprégnés de matrice EPON 812 qui ont été bien plus nombreux à avoir été préparés. De plus les teneurs volumiques en NTCs employées dans la loi des mélanges (Eq. 4-3) afin de déterminer la masse volumique théorique moyenne des composites 1D correspondent à des valeurs moyennes déterminées sur un ensemble de tapis de NTCs alignés possédant de fait une dispersion intrinsèque en termes de propriétés physique. Par conséquent, il n'est pas illogique d'aboutir à certaines valeurs de porosités théoriques moyennes éloignées de quelques dixièmes d'unités (en valeur absolue) de zéro étant donné que chacune d'entre elle est estimée à partir d'une valeur qui s'avère elle-même un paramètre moyenné. En outre, il faut se rappeler la présence faible mais significative de carbone amorphe (dont la masse volumique est très variable suivant l'hybridation de ses différentes liaisons et la présence d'atomes hydrogène insérés) autour des NTCs au niveau de la partie supérieure des tapis de VACNT bruts (en particulier les VACNT-50), et que ces mêmes tapis de NTCs ont été imprégnés et polis sur chacune de leur face sur au moins 200-300 μm d'épaisseur. Cela signifie que la masse volumique des NTCs alignés individuels constituant les composites 1D est sans doute légèrement différente de celle déterminée au niveau du tapis initial par pycnométrie à hélium, avec notamment une valeur de masse volumique théorique moyenne sous-estimée conduisant à certaines valeurs de porosités non exactement égales à zéro.

Les fractions volumiques et massiques de NTCs dans les nanocomposites ont également été déterminées par dissolution de la matrice époxy par attaques acides répétées sur trois nanocomposites 1D chargés de tapis de VACNT-50 et issus de synthèses distinctes aux conditions expérimentales identiques. Les valeurs moyennes obtenues après rinçage et séchage, sont : $\psi_{\text{mass. (NTCs)}} = 17,5 \%$ et $\phi_{\text{volum. (NTCs)}} = 12,0 \%$. Ce résultat s'avère légèrement plus élevé que la fraction volumique moyenne en NTCs de 10,90 % déterminée sur les mêmes nanocomposites 1D avant attaque avec la loi des mélanges (Eq. 4-3) à partir des valeurs expérimentales de masse volumique précédemment établies (celle de chaque composite avant attaque, celle de la matrice (cf. tableau 4.3) et celle des VACNT-50 (égale à 2,00 g.cm^{-3} , cf. tableau 3.4)). Rappelons que l'équation (Eq. 4-3), et donc la valeur de masse volumique en découlant, partent de l'hypothèse d'une porosité nulle au sein des composites « tapis de NTCs alignés / époxy », ce qui induit que l'ensemble des cœurs centraux des NTC soient complètement remplis de matrice.

Afin de vérifier qu'il ne subsiste absolument plus de matrice époxy au sein des matériaux chimiquement attaqués, une analyse thermogravimétrique sous air synthétique de l'ambiante jusqu'à 1 000 °C est effectuée sur chaque échantillon. Chacune d'elle est précédée d'une étape supplémentaire de séchage sous étuve à une température d'au moins 100 °C durant une heure. Le thermogramme de la figure 4.18 permet de démontrer que la décomposition thermique des nanocomposites « VACNT / époxy » en masse a uniquement lieu à une température d'environ 500 °C.

Avant 450 °C, la perte de masse à partir de la température initiale est inférieure à 4,0 % en masse, ce qui indique qu'il subsiste sans doute quelques résidus polymères et/ou des traces résiduelles de solvant (eau liée) prisonniers au sein du tapis. Au-delà de 500 °C, la figure 3.15 montrent que les NTCs s'oxydent sous air, mais pour autant les thermogrammes de la section 4.3.3. i) à venir démontrent qu'une contribution minoritaire peut provenir de la matrice organique. Il est ainsi difficile de conclure de manière définitive quant à la persistance de résine époxy au sein du tapis, mais quoiqu'il en soit la très faible perte de masse avant 500 °C, ainsi que les cœurs centraux des NTCs en réalité nullement remplis de résine, sont deux facteurs pouvant suffire à expliquer la différence de teneur volumique moyenne en NTCs explicitée précédemment.

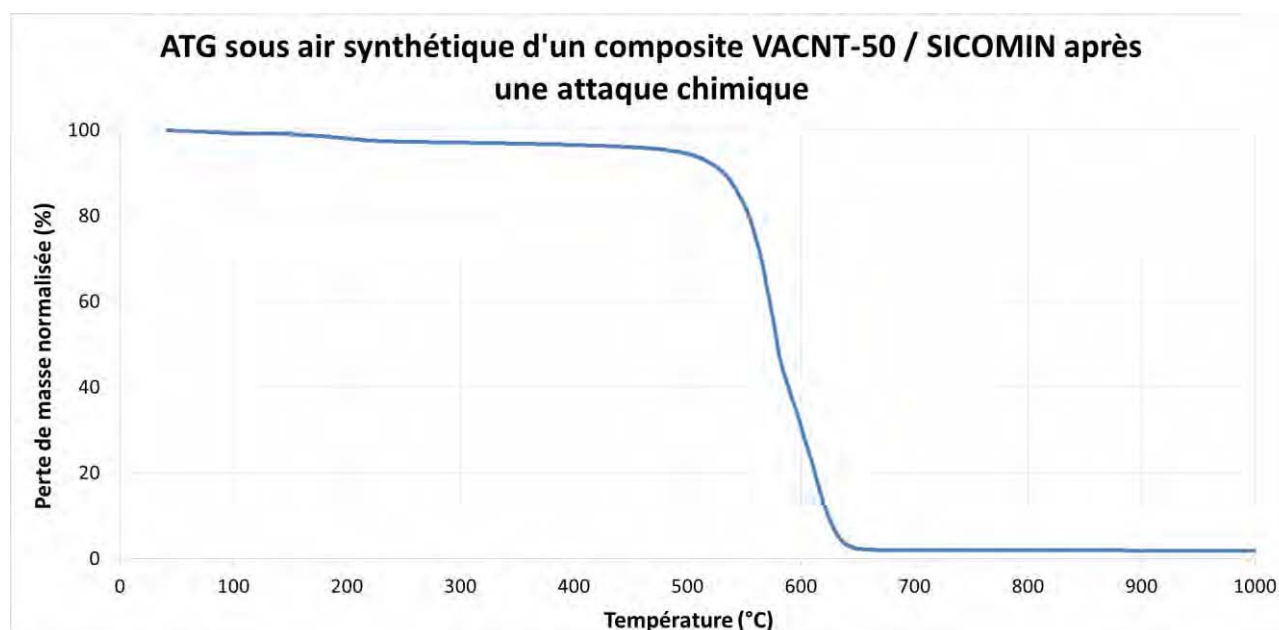
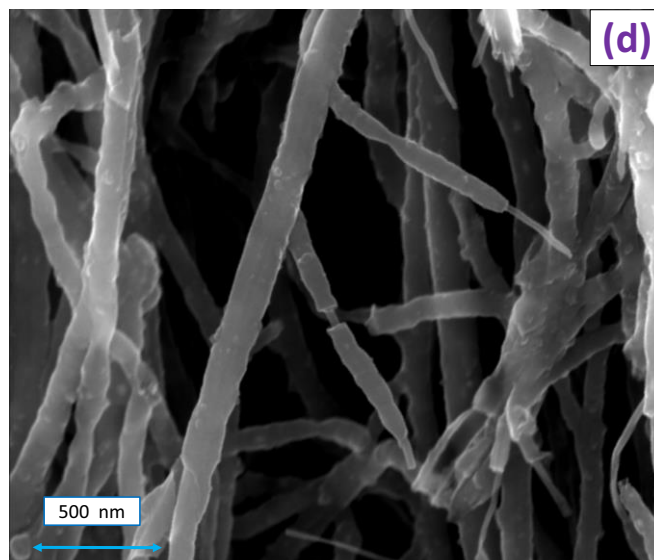
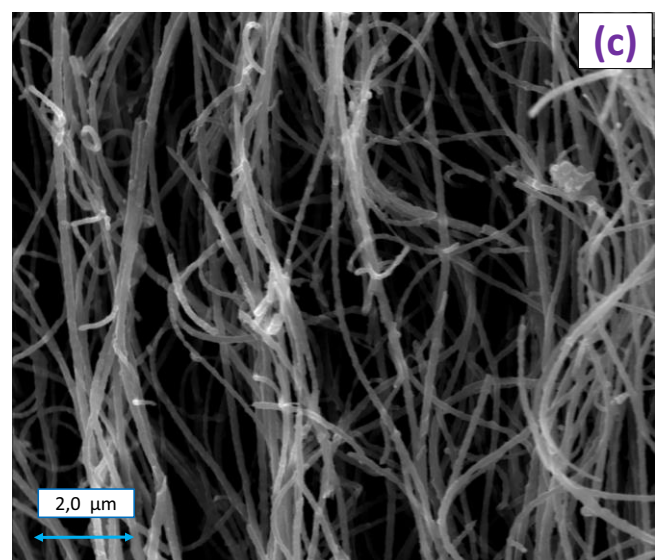
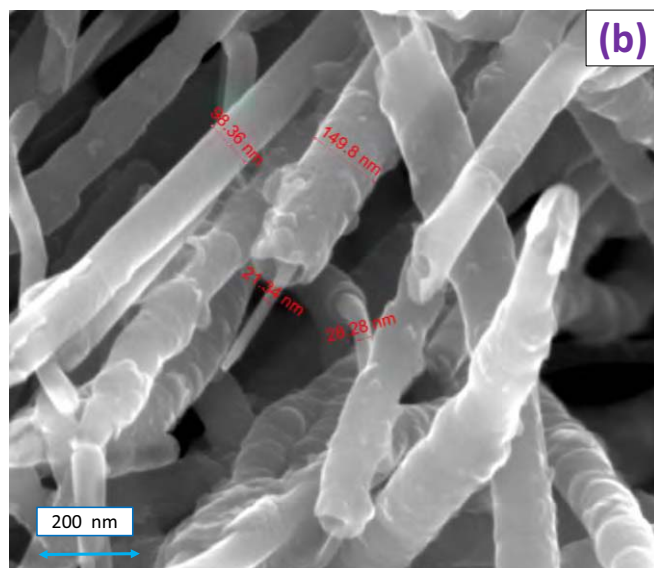
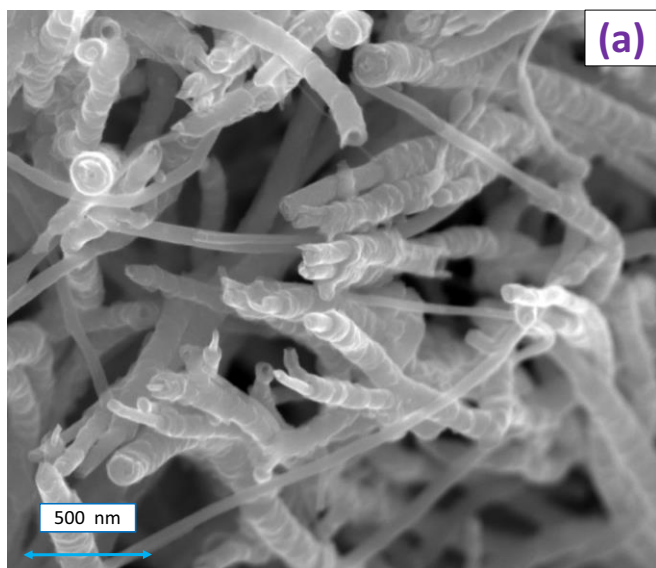


Figure 4.18 : Courbes de perte de masse en fonction de la température un composite caractéristique VACNT-50 / SICOMIN sous air synthétique, après une attaque chimique à l'acide sulfurique et une opération de séchage ;

Les micrographies MEB-FEG prises sur les faces et sur une section du composite en question à l'issue de l'attaque chimique sont visibles sur la figure 4.19. Suivant les échantillons considérés et la réactivité de l'acide sulfurique vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène versé, une seule attaque chimique peut être suffisante pour éliminer la totalité de la matrice époxy entre ou autour des NTC de chaque tapis (comme sur les gangues d'époxy visibles sur les figures 4.16 (b) et (c)); dans le cas contraire une succession d'attaques (assez chronophage) est nécessaire en contrôlant entre chacune d'entre elle s'il subsiste de la résine organique.

Les micrographies MEB-FEG de la figure 4.19 du composite « VACNT-50 / EPON 812 » attaqué chimiquement, rincé et séché permettent de mettre en évidence qu'il ne subsiste plus aucune trace apparente de matrice à nature organique au sein du matériau initial. Connaissant le diamètre externe moyen des NTCs (proche de 50 nm), il a été facile de le vérifier qualitativement au MEB-FEG sur une distribution statistique. Une autre preuve confortant l'efficacité de l'attaque chimique est la distinction claire d'une gangue de carbone amorphe qui enrobe radialement certains des NTCs, et dont la morphologie est comparable à celle des NTCs bruts constituant les tapis initiaux. Cependant là encore il s'agit d'une observation visuelle qui demanderait confirmation par des analyses chimiques et structurales (MET haute résolution, diffraction aux rayons X...).

Une troisième méthode destructive consiste enfin à découper des petits morceaux composites et de matrices réticulée seule constituant ce matériau, et à effectuer une analyse thermogravimétrique de ceux-ci de l'ambiante jusqu'à 1 000 °C sous argon. Avant de l'aborder, il est nécessaire de détailler les analyses thermogravimétriques effectuées sur les différents systèmes époxy et nanocomposites 1D « NTCs alignés/époxy » à la fois sous air synthétique (pureté 5.0) et sous argon (pureté 4.5), ce qui sera effectué au point 4.3.3. i) suivant.



- il existe de plus une quantité inconnue du volume de RTM 6 initialement préparée (constituée de composés organiques volatiles) qui se volatilise lors de l'évaporation rotative sous pression réduite ;

Ce genre de problème n'a au contraire pas lieu d'être avec les tapis de NTCs alignés secs tout juste synthétisés dont la fraction en NTCs est quasi-identique à celle des composites 1D poli-miroir étant donné l'interdépendance des NTCs liés les uns aux autres qui ne se désolidarisent pas lorsque le tapis est densifié (à l'image d'une préforme fibreuse telle qu'un tissu de fibre de carbone, voir chapitre 3). L'évaporation de résine a également lieu que ce soit en voie liquide ou par infusion, mais les fractions de NTCs et d'espace inter-tube étant connues et restant inchangées à n'importe quel instant de l'imprégnation, les quantités employées n'ont aucune importance à partir du moment où les conditions expérimentales entraînent une densification du tapis.

C'est la raison pour laquelle la technique de l'attaque chimique à l'acide sulfurique a pu être employée sur deux morceaux d'échantillons composites « NTCs dispersés / RTM 6 » afin de vérifier si les teneurs volumiques réelles correspondent à celles théoriquement attendues connaissant les proportions initiales respectives de chacun des trois constituants (NTCs multi-feuillets, surfactant Brij S20® et résine RTM 6) mélangés avant l'étape d'évaporation rotative des deux composites « NTCs dispersés / RTM 6 » (à savoir 2,75 et 4,34 % de NTCs en volume).

Les résultats sont résumés dans le tableau 4.5 ci-dessous :

Tableau 4.5 : gamme de teneur volumique moyenne des deux nanocomposites « NTCs dispersés / RTM 6 » préparés ;

| | Teneur volumique THEORIQUE en NTCs (%) | Teneur massique THEORIQUE en NTCs (%) | Teneur volumique REELLE en NTCs (%) | Teneur massique REELLE en NTCs (%) |
|--|---|--|--|---|
| Composite « NTCs-50 dispersés / RTM 6 » n°1 | 2,75 | 4,88 | 3,08 ± 0,015 | 5,34 |
| Composite « NTCs-50 dispersés / RTM 6 » n°2 | 4,34 | 7,67 | 2,71 ± 0,107 | 4,71 |

Concernant les échantillons composites « NTCs aléatoirement répartis/RTM 6 », on constate que l'échantillon n°1 possède une teneur volumique relativement proche de celle qui était attendue (valeur réelle légèrement supérieure à celle attendue du fait d'une quantité de NTCs plus importante du fait de l'évaporation d'une faible quantité de RTM 6 en cours de mélange sous évaporation rotative), en revanche les mesures effectuées sur l'échantillon n°2 conduisent à une fraction volumique en NTCs très inférieure aux 4,43 % en volume de VACNT-50 initialement versé dans le ballon de l'évaporateur rotatif, et relativement proche de 3,0 %. Les deux suspensions « NTCs dispersés / RTM 6 » ayant été mélangées suivant un protocole identique, il est légitime de supposer qu'au-delà d'un certain volume (ou masse) de NTCs, ceux-ci ne peuvent plus être correctement dispersés au sein de la RTM 6 fluide si bien qu'une bonne partie d'entre eux ne peuvent se mélanger à la résine époxy et restent adhérents sur les parois du ballon en rotation.

Comme pour les composites « tapis de NTCs alignés / époxy », les valeurs de porosité des deux composites « NTCs dispersés-Brij S20® / RTM 6 » ont été déterminées à partir des masses volumiques réelles expérimentales (obtenues par pesée hydrostatique) et théoriques.

Plutôt que d'appliquer une variante de la loi des mélanges (Eq. 4-3) à partir des valeurs de masses volumiques moyenne en VACNT-50 individuels, en surfactant et en matrice époxy alors qu'on ignore a priori s'il subsiste ou non des porosités au sein du composite à NTCs dispersés formé, il a été plus judicieux d'estimer la masse volumique théorique du composite final à partir des masses, des masses volumiques et donc des teneurs

massiques et volumiques (rapportés au volume total) de chacun des constituants lorsqu'ils se trouvent mélangés ensemble avant l'évaporation rotative sous pression réduite. Ainsi si la valeur théorique estimée est supérieure à la valeur mesurée, cela signifie qu'il existe effectivement de la porosité au sein du matériau, alors que si c'est l'inverse qui a lieu cela veut dire d'une part qu'il n'y en a aucune et d'autre part qu'une certaine quantité de résine a en réalité disparu par rapport au volume initial (par évaporation lors du mélange et/ou de la cuisson).

Le rapport de masse volumique obtenu via l'équation (Eq. 4-4) permet alors d'accéder à la porosité réelle de ces deux matériaux composites. Le tableau 4.6 ci-dessous indique les résultats obtenus :

Tableau 4.6 : Masses volumiques moyennes expérimentales (réelle) et théorique (densification complète des tapis de NTCs alignés) et porosité moyenne des différents composites 1D "tapis de NTCs alignés / époxy" (dimensions 15 x 15 ou 10 x 10 mm):

| | "VACNT-50 aléatoirement dispersés / RTM 6" N°1 | "VACNT-50 aléatoirement dispersés / RTM 6" N°2 |
|---|---|---|
| Teneur volumique moyenne en VACNT mesurée (%) | 3,08 | 2,71 |
| Masse volumique expérimentale réelle moyenne (g.cm⁻³) _ Pesée hydrostatique | 1,165 | 1,162 |
| Masse volumique théorique moyenne (g.cm⁻³) _ Masses initiales des constituants du mélange | 1,149 | 1,156 |
| Porosité totale réelle (%) | 0 | 0 |

Aux incertitudes de mesure près, on constate que $\rho_{\text{Théorique}}(\text{composite}) < \rho_{\text{Expérimental}}(\text{composite})$ en appliquant l'équation (Eq. 4-4), démontrant clairement qu'une partie de la RTM 6 s'est évaporée par rapport à la quantité initiale. Concrètement cela signifie surtout une absence complète de porosité au sein des composites « NTCs aléatoirement dispersés / RTM 6 » (au même titre que pour les composites « tapis de VACNT alignés / époxy »), ce qui valide le procédé d'imprégnation employé et confirme que les fractions volumiques en NTCs déterminées précédemment s'avèrent fiables.

Par ailleurs, un autre facteur non mentionné jusqu'à présent peut expliquer l'existence d'une porosité fermée certes limitée mais néanmoins bien réelle au niveau des tapis de NTCs alignés imprégnés : il s'agit de la contribution des cœurs centraux de l'ensemble des NTC constituant chacun des nanocomposites. En effet des observations au MEB semblent démontrer que la résine se trouve incapable de pénétrer au sein du cœur central des NTCs (diamètre interne moyen voisin de 8,0 nm), elle ne pénètre au mieux que sur quelques nanomètres au niveau de chacune de leurs extrémités (en raison à la fois de sa viscosité et de la longueur des chaînes polymères se formant très rapidement en un réseau tridimensionnel). Connaissant le nombre de NTCs par unité de surface de chacune des tapis de NTCs alignées (avant imprégnation), leurs dimensions (donc leur volume) ainsi que leur diamètre interne moyen (arrondi ici à 8,0 nm pour les VACNT-50 et les VACNT-25), il a été assez facile de déterminer les porosités moyennes correspondant uniquement à la contribution des cœurs centraux de l'ensemble des NTCs de chaque tapis. Celles-ci correspondent à la porosité fermée totale des composites « tapis de NTCs alignés / époxy » dans l'hypothèse où aucun vide ne subsiste entre les NTCs à l'issue des étapes d'imprégnation et de polissage.

La relation (Eq. 4-5) employée pour la déterminer nécessite simplement de connaître pour chacun des tapis de NTCs alignés (secs ou imprégnés par une matrice) le diamètre interne moyen des NTCs les constituants, la densité en nombre de NTCs par unité de surface ainsi que la surface totale :

Porosité des cœurs centraux des NTCs = Surface x densité en nombre de NTCs/unité de surface x V (cœur central d'1 NTC moyen représentatif) **(Eq. 4-5)**

Le tableau 4.7 ci-dessous présente alors les teneurs volumiques totales moyennes de l'ensemble des NTCs de chacun des deux principaux types de tapis les VACNT-50 et les VACNT-25) :

Tableau 4.7 : Porosités moyennes propres aux cœurs centraux de l'ensemble des NTCs constituant les tapis de VACNT-50 (obtenus sous argon pur à 850 °C) et de VACNT-25 (synthétisées sous H₂/Ar (30 / 70 vol. %) à 800 °C) ;

| Type de tapis de NTCs alignés | VACNT-50 (100 % Ar à 850 °C) | VACNT-50 (90 % / 10 % Ar / H ₂ à 800 °C) | VACNT-25 |
|--|--|---|-----------------|
| Fraction volumique moyennes des cœurs centraux des tapis de VACNT (%) | 0,524 | 0,367 | 0,409 |
| Ecart-type (%) | 0,130 | 0,080 | 0,154 |

Les valeurs moyennes correspondant aux teneurs volumiques des cœurs centraux des NTCs s'avèrent ainsi très proches et même supérieures à celles établies au tableau 4.4, et représentent une part très faible du volume total des nanocomposites qui est néanmoins susceptible d'expliquer (en supplément des hypothèses précédemment énoncées) pourquoi il existe une légère différence entre la masse volumique réelle du tapis de NTCs imprégné et la masse volumique théorique (cas idéal dans lequel la totalité des pores du tapis est remplie par la matrice époxy).

4.3.3. Tenue à la température et rapports volumiques matrice époxy/tapis de VACNT des composites 1D préparés

Les analyses thermogravimétriques (ATG) des matrices époxy et des différents types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » sont effectuées sous air et sous argon afin :

- de connaître les gammes de températures auxquelles ils se dégradent et en quelles quantités sous deux atmosphères représentatives ;
- de déterminer le rapport en volume de la proportion de matrice époxy sur celle des NTCs du tapis ;

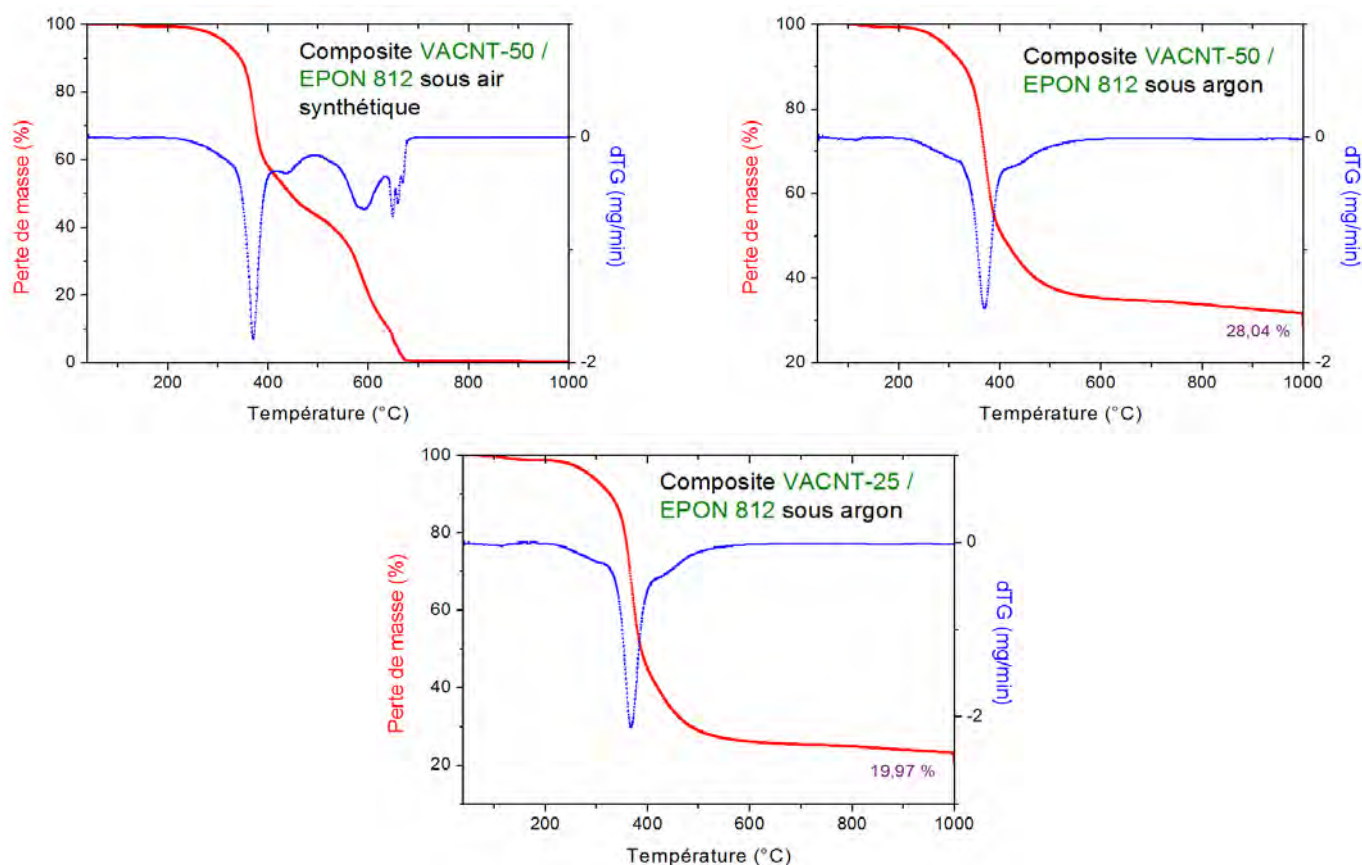
De façon plus précise, les ATG réalisées sous argon permettent à la fois d'accéder aux différents domaines de perte de masse (également vrai sous air), ainsi qu'à la quantité résiduelle de matière ne se décomposant pas thermiquement au niveau de chaque matrice et composite « tapis de VACNT / époxy ». En adoptant le même raisonnement que Huard et al., ces grandeurs sont par la suite combinées deux à deux par type de système époxy de façon à en déduire le rapport massique et volumique {matrice époxy / NTCs alignés} des différents composites en question [Huard, 2014]. Ces rapports seront alors comparés à ceux qu'il est possible d'estimer à partir des valeurs moyennes de teneurs volumiques en NTCs reportées au tableau 3.4 au niveau des tapis de NTCs alignés secs tout juste synthétisés (voir chapitre 3).

Les courbes d'ATG effectué sous air synthétique et sous argon au niveau des différents systèmes époxy, ainsi que les résultats en découlant, ne sont pas détaillés dans ce manuscrit mais disponible en annexe 7, en revanche ceux réalisés au niveau des différents types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » sont explicités.

i) Comportement en température des trois types de nanocomposites « NTCs alignés / époxy » sous air synthétique et sous argon

Un travail similaire à ce qui a été réalisé précédemment est ainsi effectué, à la fois sous air synthétique et sous argon, au niveau des composites renforcés par des VACNT-50 et des VACNT-25 (et constitués des trois matrices époxy employées), comme l'illustre la figure 4.20.

Comme pour les systèmes époxy seuls, il est logique de constater que l'ensemble des morceaux composites « NTCs alignés/époxy » sont totalement décomposés sous air synthétique à partir d'une température de 680-700 °C. Au chapitre 3 précédent, il a en effet été montré que quels que soient les NTCs bruts, ces derniers se décomposaient sur une gamme s'étendant de 520 à 700 °C sous air synthétique. Or cette gamme chevauche complètement celle correspondant au second pic de décomposition des trois systèmes époxy ({540-630 °C} pour l'EPON 812, {520-630 °C} pour le système SICOMIN et {535-690 °C} pour le système RTM 6), par conséquent il est à première vue difficile de séparer leurs contributions respectives. Ce chevauchement entre les deux contributions est particulièrement visible sur les courbes de dérivées de perte de masse normalisées en fonction de la température entre 500 et 700 °C sur lesquelles on distingue au moins deux pics distincts traduisant simultanément la contribution et la décomposition concomitante d'au moins deux phases distinctes. Une déconvolution des deux pics est en théorie possible au niveau des courbes dérivées (suivant le même raisonnement employé en spectroscopie Raman) en intégrant les contributions respectives en VACNT et en matrice époxy au niveau des courbes de dTG (aires de la dérivée en perte de masse). Cependant le très bon recouvrement entre les deux contributions ainsi que le choix d'une ligne de base fiable et représentative rendent l'opération assez complexe. Ainsi contrairement à ce qui a été envisagé dès le début en raisonnant uniquement sur les courbes d'ATG sous air et sous argon des différents types de composites 1D "NTCs alignés/époxy", le recours à deux ATG distinctes sous argon au niveau des matrices époxy et des composites "NTCs alignés/époxy" a été privilégié afin de pouvoir déterminer de manière fiable et rigoureuse les valeurs de de rapport volumique [matrice époxy] / [tapis de NTCs alignés].



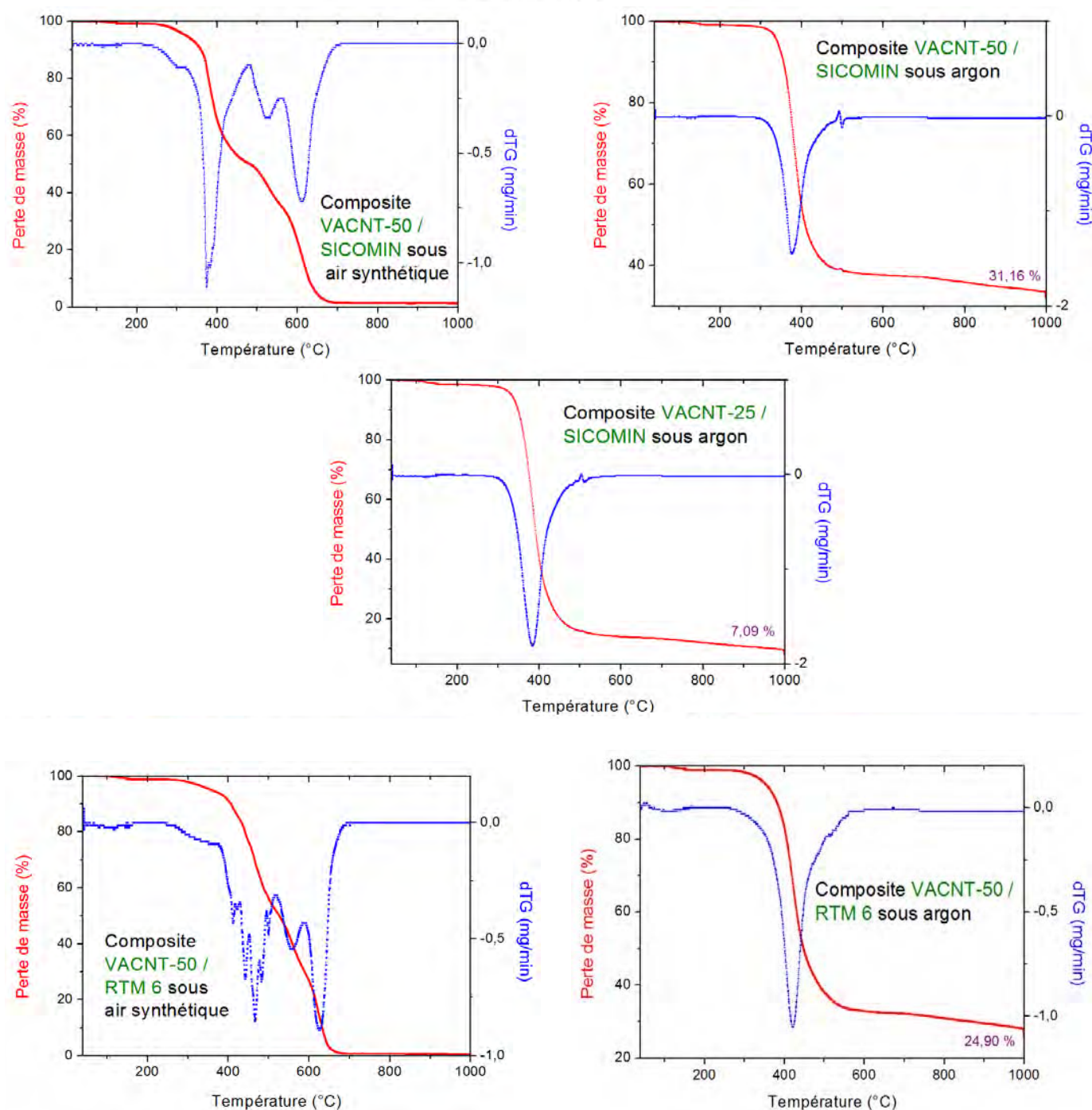


Figure 4.20: courbes représentant la perte de masse ainsi que la dérivée de celle-ci avec la température, sous air synthétique et sous argon, pour les différents composites 1D polis miroir élaborés « VACNT-50/époxy » et « VACNT-25/époxy », de l'ambiante jusqu'à 1 000 °C ;

Sous argon en revanche et de manière similaire aux matrices époxy seules, la seule décomposition majeure ayant lieu pour l'ensemble des nanocomposites 1D correspond à la perte de masse de la matrice époxy comprise dans la gamme approchée {300 - 500 °C}. Cela est cohérent avec le fait que les NTCs sont complètement inertes sous argon (voir chapitre 3). Par conséquent le matériau subsistant est composé de l'ensemble des NTCs initiaux accompagnés d'un résidu de carbone issu de la matrice époxy dont la teneur par rapport à celle-ci correspond à celle établie précédemment au niveau du système époxy seul. En outre, en accord avec ce qui a été établi au chapitre précédent (à savoir que les tapis de VACNT-25 possèdent une teneur volumique en NTCs plus faible que celle des tapis de VACNT-50), les taux massiques résiduels des composites renforcés par des VACNT-25 sont logiquement inférieurs à ceux renforcés par des VACNT-50 (voir les valeurs exactes au tableau 4.8).

ii) Détermination du rapport volumique “matrice époxy / NTCs alignés”

Connaissant les valeurs de taux résiduels massiques respectives des matrices époxy (appelée Z1) et des composites “tapis de VACNT / époxy” sous argon (appelée Z2) obtenues à l’issue de deux ATG effectuées sous argon, l’une sur le système époxy et l’autre sur le nanocomposite, il est alors possible d’accéder aux ratios massiques (appelés X1) et volumiques (nommé Y1) existant entre la matrice époxy et les NTCs alignés du tapis présent au sein de chaque composite via la résolution d’un système de deux équations à deux inconnues. En effet, si l’on fait le choix arbitraire de normaliser la masse totale du composite « tapis de NTCs alignés / époxy » à 100 grammes, les deux équations suivantes (Eq. 4-6) et (Eq. 4-7) peuvent être posées :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & 100 \times Z2 = Z1 \times m(\text{époxy}) + m(\text{tapis NTCs}) & \text{(Eq. 4-6)} \\ \text{(ii)} \quad & 100 = m(\text{époxy}) + m(\text{tapis NTCs}) & \text{(Eq. 4-7)} \end{aligned}$$

Avec $X1 = \text{Masse}(\text{époxy}) / \text{Masse}(\text{NTCs})$ et $Y1 = \text{Volume}(\text{époxy}) / \text{Volume}(\text{NTCs})$

Tableau 4.8: Valeurs de taux résiduel en % pour l’ensemble des matrices et différents types de composites “tapis de NTCs alignés / époxy” élaborés;

| Type de matériau | Nombre d’échantillons | Taux massique résiduel moyen en % (ATG sous Ar) |
|-----------------------------------|-----------------------|---|
| Matrice EPON 812 | 3 | 12,4 ± 1,2 |
| Matrice SICOMIN | 2 | 5,1 ± 0,1 |
| Matrice RTM 6 | 2 | 10,4 ± 0,4 |
| Composite « VACNT-50 / EPON 812 » | 4 | 28,1 ± 0,1 |
| Composite « VACNT-25 / EPON 812 » | 1 | 20,0 |
| Composite « VACNT-50 / SICOMIN » | 1 | 31,5 |
| Composite « VACNT-25 / SICOMIN » | 1 | 5,7 |
| Composite « VACNT-50 / RTM 6 » | 1 | 24,5 |

Ce raisonnement nécessite d’admettre qu’il n’existe aucune porosité résiduelle au sein du tapis de NTCs alignés, ce qui a été précédemment démontré au tableau 4.4 (voir sous-partie 4.3.2.) aux incertitudes de mesure près (écarts par rapport à zéro inférieurs à quelques dixièmes en valeur absolue). Le tableau 4.8 indique à titre informatif les valeurs moyennes ou exactes des taux massiques résiduels pour les différentes matrices époxy et composites “tapis de NTCs alignés/époxy” employés.

Tableau 4.9 : rapports volumiques expérimentaux et théoriques de la proportion de matrice époxy sur celle de NTCs au niveau des différents types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » élaborés ;

| Type de composite | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] expérimental (ATG sous Ar) | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] théorique (ψ volum. NTCs moyenne = 13,65 %) | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] théorique (ψ volum. NTCs moyenne – écart-type = 11,05 %) | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] théorique (ψ volum. NTCs moyenne + écart- type = 16,24 %) |
|---|--|--|--|---|
| VACNT-50 / EPON 812 (4 échantillons) | 6,96 ± 0,03 | 6,33 | 5,16 | 8,05 |
| VACNT-50 / SICOMIN (1 seul échantillon) | 4,59 | | | |
| VACNT-50 / RTM 6 (1 seul échantillon) | 7,85 | | | |
| Type de composite | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] expérimental (ATG sous Ar) | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] théorique (ψ volum. NTCs moyenne = 3,66 %) | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] théorique (ψ volum. NTCs moyenne – écart-type = 2,20 %) | [Volume (époxy) / volume (NTCs)] théorique (ψ volum. NTCs moyenne + écart- type = 5,12 %) |
| VACNT-25 / EPON 812 (1 seul échantillon) | 18,87 | 26,30 | 18,52 | 44,40 |
| VACNT-25 / SICOMIN (1 seul échantillon) | 72,29 | | | |

A partir des valeurs du tableau 4.8, il est alors possible pour chaque type de matériaux de déterminer le rapport massique expérimental X_1 ainsi que le rapport volumique expérimental Y_1 connaissant les masses volumiques des NTCs individuels et des matrices époxy calculées auparavant (se référer aux tableaux respectifs 3.6 et 4.3):

$$Y_1 = \frac{\rho \text{ (NTCs individuels)}}{\rho \text{ (matrice époxy)}} \times X_1 \quad (\text{Eq. 4-7})$$

Afin de juger de la fiabilité des valeurs expérimentales de rapport volumique obtenus via ces analyses thermogravimétriques sous argon, la connaissance des teneurs volumiques moyennes en NTCs établies au niveau

des deux types de tapis de NTCs alignés synthétisés (VACNT-25 et VACNT-50) au chapitre 3 (voir tableau 3.4) permet également d'accéder à un rapport volumique théorique [volume époxy] / [volume NTCs]. Le tableau 4.9 comparatif présente ainsi les différentes valeurs obtenues par famille de matériaux composites (en fonction du type de VACNT et de matrice époxy employée).

Afin de tenir compte de la dispersion existant en termes de teneur volumique en NTCs sur l'ensemble des tapis de VACNT, les rapports volumiques théoriques établis à partir des valeurs moyennes plus ou moins l'écart-type sont également déterminés de façon à vérifier que les rapports expérimentaux calculés soient bien inclus entre ces deux valeurs si jamais ils s'avèrent assez éloignés de la valeur moyenne théorique. En l'occurrence au niveau des huit échantillons composites ayant subi une ATG sous argon, six d'entre eux voient leur rapport volumique réel être soit proches de la valeur moyenne, soit au pire compris dans la fourchette théorique précédemment explicitée. En revanche, les deux échantillons composites respectifs VACNT-50 / SICOMIN et VACNT-25 / SICOMIN possèdent des rapports mesurés respectivement inférieurs et supérieurs aux valeurs extrémales théoriques. Cela s'explique par leurs fractions volumiques en NTCs respectivement bien supérieures (17,85 %) et très inférieures (1,38 %) aux teneurs volumiques théoriques moyennes en NTCs (en-dehors de la gamme délimitée par l'écart-type). Pour autant cette méthode de comparaison des rapports volumiques peut être utilisée sans problème étant donné que la très grande majorité des échantillons composites préparés sont constitués de tapis de NTCs dont la fraction volumique en NTCs est incluse dans la gamme [valeur moyenne – écart-type ; valeur moyenne + écart-type]. Il s'agit par conséquent d'une technique complémentaire servant à vérifier de façon qualitative que la totalité de l'espace inter-tube de vide présent au sein des tapis de NTCs alignés s'avère bien occupé par la matrice époxy à l'issue de leur imprégnation et de leur polissage.

Conclusion n° 2 et perspectives :

Dans ce chapitre, plusieurs voies d'élaboration de composites à matrice époxy constitués de NTCs alignés et aléatoirement dispersés ont été mises en œuvre et validées en termes d'imprégnation et de mouillabilité des résines vis-à-vis des NTCs. Un ensemble de caractérisations physico-chimiques complémentaires a été réalisé sur ces composites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy » de nature et dimension différentes et ont permis de dégager des tendances claires. Tout d'abord, la nuance de matrice époxy (EPON 812, SICOMIN, RTM 6), et donc le procédé d'imprégnation induisant le choix de celle-ci, ne semble avoir aucun effet (positif ou négatif) sur la morphologie du nanocomposite poli-miroir élaboré ou bien sur ses principales propriétés physico-chimiques (porosité, teneur volumique en NTCs, masse volumique, rapport du volumique occupé par la matrice époxy sur celui des NTCs...) ou sa tenue en température sous différentes atmosphères. Étant donné les très faibles pressions imposées lors de l'infusion des tapis de petites ou grandes dimensions, on peut de ce fait supposer qu'un procédé comme le RTM (« Resin Transfer Molding » pour moulage par injection de résine) a de fortes probabilités de conduire au même résultat, si toutefois le contre-moule employé n'impose pas une pression mécanique trop significative sur les NTCs alignés. Le choix du type de tapis employé (VACNT-25 ou VACNT-50 à diamètres externes moyens et teneurs volumiques en NTCs différentes) n'entraîne lui non plus aucune différence majeure de mise en œuvre, de même que le changement d'échelle de tapis de NTCs aux dimensions variables (15 x 15 mm, 120 x 50 mm, 250 x 50 mm) qui ne pose pas de réelles difficultés supplémentaires pour l'imprégnation et qui conduit à des composites 1D densifiés aux caractéristiques inchangées. Seul le démoulage du composite formé peut s'avérer à la fois plus délicat et plus risqué pour l'intégrité du matériau dans le cas de tapis de NTCs alignés de grande dimension, et ce quelle que soit la méthode d'imprégnation considérée.

Par ailleurs, la détermination d'une porosité quasiment nulle sur l'ensemble des échantillons composites « NTCs / époxy » préparés est un résultat important et positif, d'autant plus qu'il s'agit d'un paramètre rarement

quantifié avec rigueur dans la littérature sur ce type de nanocomposite 1D. Cela confirme que les deux procédés d'imprégnation choisis (voie liquide, infusion) s'avèrent particulièrement adéquats quel que soit l'arrangement des NTCs, aléatoirement répartis au sein de la matrice ou bien verticalement alignés. En particulier, ceci met en évidence que les deux voies d'imprégnation conduisent à un remplissage complet de l'espace intertube présentant des dimensions nanométriques. D'autre part une étude originale de nanotomographie X au moyen d'un rayonnement synchrotron consistant à pouvoir descendre à une résolution de 50 voire 25 nm (soit le diamètre externe moyen des deux types de NTCs synthétisés) a été envisagée au cours de ces travaux et serait intéressante à mener, en particulier pour sonder l'interface existant entre les feuillets externes des NTCs et la matrice époxy. Il paraît cependant très peu probable que des porosités soient présentes au sein des composites 1D, en-dehors du vide intrinsèque au cœur central des NTCs qu'il est impossible (et pas nécessairement utile suivant les applications visées) de remplir par une résine polymère visqueuse constituée de pelotes de chaînes polymères de longueur caractéristique supérieure au diamètre interne des NTCs (dès les premiers instants de la polymérisation).

Une confirmation du caractère inhomogène du diamètre externe moyen des NTCs le long de l'épaisseur des différents tapis élaborés (déjà mis en évidence à partir de micrographies prises au MEB-FEG et au MET-HR au chapitre 3) a également été établie au travers des différences nettes observées entre les différentes faces miroir des deux types de composites « tapis de VACNT-50 / matrice époxy ». En revanche, cette tendance n'est quasiment plus vérifiée dans le cas des faces composites constitués de VACNT-25.

Concernant des perspectives éventuelles de passage à une échelle de taille supérieure dans l'optique de répondre aux objectifs du projet ARCON, un certain nombre de problématiques sont susceptibles de survenir si l'on souhaite élaborer des panneaux de composite 1D miroir parfaitement plans de dimensions supérieures à 250 x 50 mm. La première consiste à faire passer le dispositif de CVD aérosol à une échelle semi voire totalement industrielle afin de synthétiser des tapis de NTCs homogènes, de plusieurs millimètres d'épaisseur et de dimensions supérieures à 500 mm voire au mètre. La start-up Nawa® Technologies issue du CEA qui travaille en relation étroite avec le LEDNA tente à l'heure actuelle de lever ce verrou technologique lié au changement d'échelle. De plus, l'aptitude à trouver une méthode destinée à décoller le tapis de NTCs alignés du substrat sans le détériorer ou le déformer de façon à ce qu'il conserve une bonne planéité s'avère également être une problématique à résoudre pour répondre à l'objectif visé. Par ailleurs la possibilité de polir le nanocomposite 1D formé (après l'enrobage du tapis de NTCs alignés par une matrice organique) jusqu'à atteindre l'extrémité des NTCs sur chacune de ses faces tout en garantissant une épaisseur la plus homogène possible sur l'ensemble du composite reste pour le moment très difficile à obtenir sur de grandes dimensions. Nous sommes ainsi à l'heure actuelle capable d'assurer une variation d'épaisseur strictement inférieure à un dixième de millimètre sur une surface de 60 cm² et pour une épaisseur de composite comprise entre 1,0 et 3,5 mm. Une technique de transfert du tapis de NTCs au moyen d'un adhésif ou d'un « pré-preg » est également envisageable, mais elle ne peut fonctionner que sur des dimensions limitées à quelques dizaines de millimètres de côté, sans compter que le risque de déformation ou de fissuration du tapis s'avère relativement important. Dans l'optique de pouvoir un jour élaborer des composites 1D parfaitement plans au format A4 avec un minimum de perte de matière, il est évident qu'aucune des trois techniques précédemment citées ne s'avère être une solution à la fois fiable et au coût limité. La solution idéale serait en fait de trouver une technique permettant de réduire de façon importante la force de la liaison NTCs-substrat de façon à pouvoir décoller aisément chacun des tapis de NTCs alignés de leur substrat à l'issue de leur synthèse tout en garantissant une très bonne planéité pour ceux-ci.

Références bibliographiques n°4:

[Bedewy, 2009] : M. Bedewy, E.R. Meshot, H. Guo, E.A. Verploegen, W. Lu and A. J. Hart, « Collective Mechanism for the Evolution and Self-Termination of Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth », *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20576–20582, 2009

[Buch, 2000] : Thèse de Xavier Buch, « Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural et fluage d'un adhésif structural époxyde », Ecole Nationale Supérieures des Mines de Paris, 2000

[Debski, 2014]: Thèse de doctorat de Nicolas Debski, "Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés: élaboration et propriétés", Université Paris-Sud (école doctorale de Chimie ED n°470), 2014

[El Sawi, 2010]: Thèse de doctorat d'Ihab El Sawi, "Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux", Université Toulouse III - Paul Sabatier (Génie Mécanique et Mécanique des Matériau), 2010

[Huard, 2014]: Mickael Huard, Florent Roussel, Stéphan Rouzière, Stéphanie Patel, Mathieu Pinault, Martine Mayne-L'Hermite, Pascale Launois, « Vertically Aligned Carbon Nanotube-Based Composite: Elaboration and Monitoring of the Nanotubes Alignment », *Journal of Applied Polymer*, 131, 1, 39730, 2014

[Mairesse, 1999] : M. Mairesse, J.M. Petit, J. Chéron, M. Falcly, « Produits de dégradation thermique des matières plastiques », fiche INRS, référence ND-2097-174-99

[Nakouzi, 2012] : Thèse de Sawsane Nakouzi, « Modélisation du procédé de cuisson de composites infusés par chauffage infra rouge », Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Institut Clément Ader (ICA) – Ecole des Mines d'Albi, 2012

[Roussel, 2012] : Thèse Florent Roussel, « Elaboration et étude des propriétés électriques d'un matériau composite nanotubes de carbone alignés/époxy », Ecole Polytechnique, 2012

[Villeneuve, 2012]: C. Villeneuve, S. Pacchini, P. Boulanger, A. Brouzes, F. Roussel, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, and R. Plana, « Local current mapping of single vertically aligned multi-walled carbon nanotube in a polymer matrix », *Journal of Applied Physics* 112, 2012

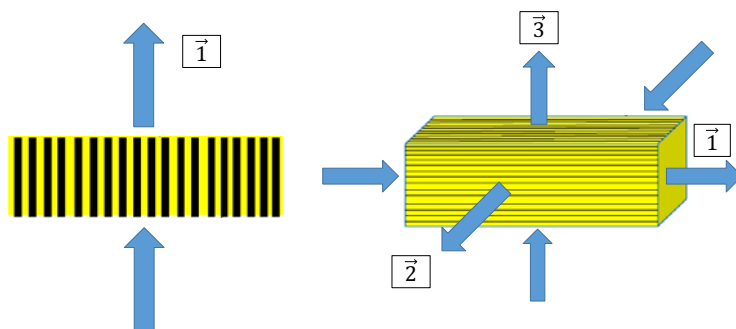
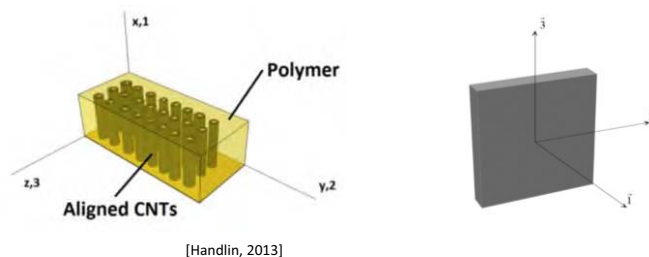
[Yin Ye, 2012]: Thèse de S. Yin Ye, "Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse", Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012

Chapitre 5 : Propriétés mécaniques et thermiques des tapis de NTCs alignés (VACNT) et des composites « VACNT / époxy »

Ce chapitre concerne l'évaluation des propriétés mécaniques et thermiques des différents échantillons composites 1D « tapis de VACNT / époxy » précédemment préparés, ainsi que celles de leurs constituants élémentaires, à savoir les tapis de NTCs alignés et les systèmes époxy réticulés. Comme évoqué précédemment au chapitre 3, les échantillons de tapis secs et enrobés possèdent une épaisseur au moins égale à 1,0 mm, ce qui n'est pas si courant si l'on se réfère à la synthèse bibliographique (voir sections 1.4 et 1.5 au chapitre 1) qui mentionne notamment qu'un très faible nombre d'études ont été menées sur des composites constitués de tapis de NTCs verticalement alignés d'épaisseur supérieure ou égale à 1,5-2,0 mm et aux caractéristiques variables. Cela va notamment permettre de déterminer l'existence d'un éventuel effet d'échelle sur les propriétés mesurées.

Des mesures de dureté et de module ont ainsi été réalisées par nanoindentation au niveau de chacune des faces ainsi que sur la tranche des différents types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy », aussi bien au niveau de ceux de petite taille que ceux de grandes dimensions (15 x 15 mm et 120 x 50 mm). Des essais mécaniques statiques conventionnels ont également été effectués en compression dans la direction longitudinale à l'axe d'alignement principal des NTCs sur des petites éprouvettes composites mouchetées afin d'établir le module élastique. Les deux principales composantes anisotropiques de celui-ci ont également été caractérisées mécaniquement à l'aide de la technique par ultrasons (au contact et en immersion) pour l'ensemble des nanocomposites. Les propriétés optiques (transmittance, réflectance, absorbance, émissivité) ont été étudiées au moyen d'un spectromètre infra-rouge au niveau des nanocomposites 1D ainsi que sur chacun de leurs constituants individuels. Des mesures de capacité calorifique massiques (composante réversible) par DSC modulée ont également été réalisées. Enfin, les techniques Hot Disk et de flash laser ont été utilisées afin de déterminer les diffusivités et conductivités thermiques de chaque type de tapis de NTCs alignés et de composites « NTCs alignés / époxy » (VACNT-25 et VACNT-50 bruts de synthèse et recuits). A partir de celles-ci, un calcul théorique a conduit à estimer la diffusivité et de la conductivité thermique moyenne des différents types de VACNT-25 et VACNT-50 individuels constituant les tapis de NTCs alignés secs et enrobés par une matrice époxy.

5.1. Propriétés d'indentation des nanocomposites 1D « NTCs alignés / époxy » dans les deux directions d'anisotropie principales



$\vec{1}$ pour la direction long

orés :
s directions tranverses à
édique.

Pour des soucis de clarté dans toute la suite de cette partie, les trois orientations principales des composites « tapis de NTCs alignés / époxy » préparés sont indexées suivant les schémas de la figure 5.1 ci-dessus. Le tableau 5.1 ci-dessous fait quant à lui correspondre les différents types d'essais mécaniques réalisés aux différents matériaux composites « NTCs / époxy » et matrices époxy :

Tableau 5.1 : Principaux essais mécaniques effectués en fonction du type de nanocomposite 1D et de l'orientation des NTCs les constituant.

| Matériau (orientation des NTCs) | Nanoindentation Pointe Berkovich | Compression statique (CIR) | Caractérisation par ultra-sons (US) |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|--|
| Matrices époxy | Oui | Oui | |
| Composite VACNT-50 / époxy (orientation longitudinale $\vec{1}$) | Oui | Oui | Oui |
| Composite VACNT-50 / époxy (orientations transverses $\vec{2}$ et $\vec{3}$) | Oui | | |
| Composite VACNT-25 / époxy (orientation longitudinale $\vec{1}$) | Oui | | Oui |
| Composite VACNT-25 / époxy (orientations transverses $\vec{2}$ et $\vec{3}$) | Oui | | |
| Composite NTCs aléatoirement dispersés / RTM 6 | Oui | | |

N.B. n°1: CIR est l'acronyme de « Corrélation d'Images Numériques » (voir chapitre 2) ;

N.B. n°2 : les VACNT-50 synthétisés sous argon seul à 850 °C et ceux obtenus sous argon / hydrogène (90 / 10 vol. %) à 800 °C ne sont pas ici différenciés étant donné que les seconds ont uniquement été employés au niveau des essais réalisés aux ultra-sons (pour des questions de dimensions). Les composites constitués de VACNT-50 obtenus sans hydrogène ont quant à eux été exclusivement utilisés dans le cadre des caractérisations mécaniques réalisées par nanoindentation, et compression statique.

N.B. n°3 : les matrices et composites constitués de ces matrices font respectivement référence aux trois systèmes EPON 812, SICOMIN et RTM 6 d'une part, et aux composites VACNT/EPON 812, VACNT/SICOMIN et VACNT/RTM 6 d'autre part, sans distinction particulière vis-à-vis de la nuance d'époxy employée pour chaque type de matériau considéré.

Le tableau 5.2 donne les dimensions d'échantillons composites relatives aux essais mentionnés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.2 : Correspondance entre les dimensions des matériaux composites « NTCs / époxy » sollicités (géométrie parallélépipédique ou cylindrique) et les essais mécaniques réalisés.

| Matériau composite (dimensions) | Nanoindentation Pointe Berkovich | Compression statique (CIR) | Caractérisation par ultra-sons (US) |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|--|
| Composite VACNT-50 / époxy (15 x 15 mm) | Oui | | Oui |
| Composite VACNT-50 / époxy (2,0 x 1,0 x 1,0 mm) | | Oui | |
| Composite VACNT-50 / époxy (120 x 50 mm) | Oui | | Oui |
| Composite VACNT-25 / époxy (15 x 15 mm) | Oui | | |
| Composite VACNT-25 / époxy (120 x 50 mm) | Oui | | Oui |
| Composite NTCs aléatoirement dispersés / RTM 6 (pastilles de diamètre 30 mm) | Oui | | |

Précisons enfin que l'ensemble des nanocomposites 1D sont exclusivement constitués de tapis de **VACNT à l'état brut** pour ces différents essais mécaniques au niveau desquels l'effet éventuel de la structure sur les propriétés résultantes n'a pas été investigué en raison d'un nombre d'échantillons insuffisamment représentatif.

5.1.1. Propriétés d’indentation de chacune des faces de composites poli-miroir « tapis de NTCs alignés / époxy » (échantillons de dimensions 15 x 15 mm)

Au niveau de chaque échantillon poli-miroir (matrice époxy ou composite 1D), plusieurs matrices de dix indents (suivant deux lignes parallèles comportant cinq indents chacune) sont réalisée en différentes zones de la surface de chaque face de chaque échantillon (une zone correspondant à au moins une matrice de dix indents), comme l’indiqu

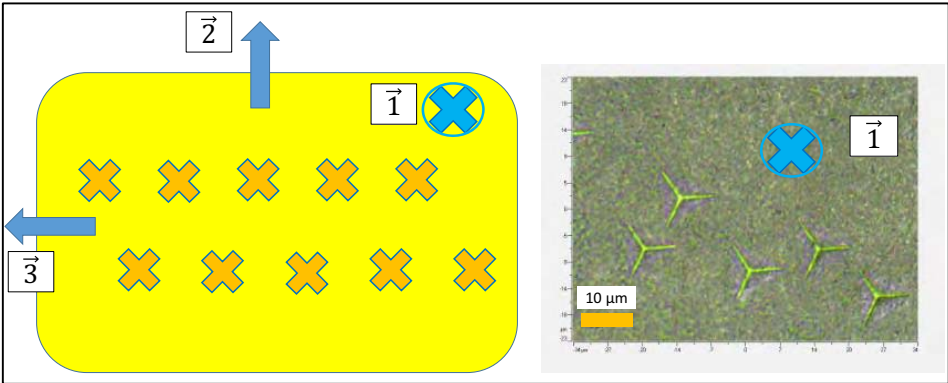


Figure 5.2 : Sché

au niveau d’un

Le seul
les tranches pc
indentations lo
effectuées, les
en pénétration
(/min) sur plusi
moins 50 µm p
quelques millin
anisotropes inc

(a)

(b)

uée concerne
r limitée. Des
; indentations
re 2 (pilotage
s de 800 mN
espacés d’au
s d’au moins
composite 1D

(a)

(b)

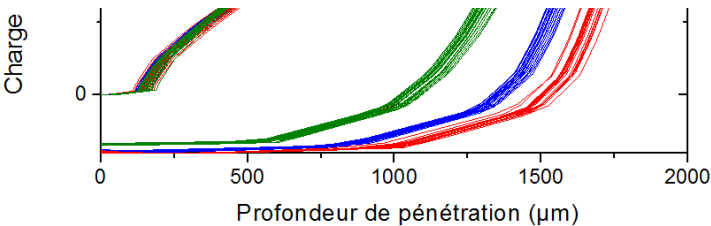


Figure 5.3 : Courbes de charge-décharge superposées des trois matrices époxy EPON 812 (température de transition vitreuse Tg ≈ 60 °C), SICOMIN (Tg ≈ 90 °C) et RTM 6 (Tg ≈ 196 °C) ; état des faces : poli-miroir.

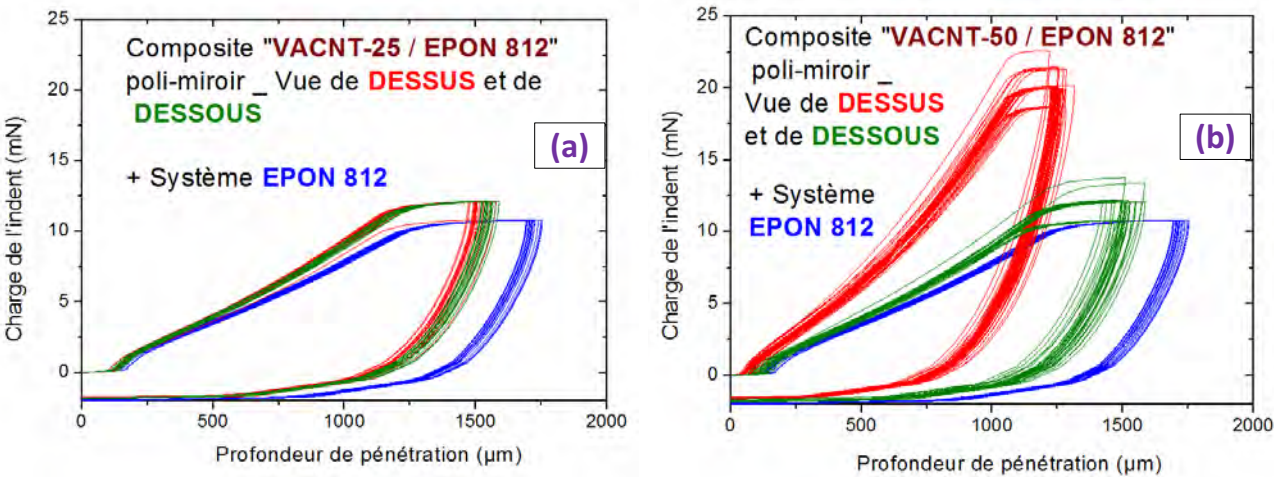
Avant d’aborder les essais réalisés et les résultats obtenus au niveau des nanocomposites 1D, des premières indentations ont dans un premier temps été réalisées sur les trois systèmes époxy réticulés poli-miroir employés afin de vérifier d’une part l’homogénéité des propriétés mécaniques élastiques de surface, et d’autre part leurs valeurs absolues, comme l’illustrent les courbes charge-décharge de la figure 5.3. Rappelons que des mesures d’enthalpie ont montré que l’ensemble des trois matrices possèdent un degré d’avancement au moins supérieur à 0,82 à l’issue des cycles de cuisson.

On constate une très bonne reproductibilité des différents cycles de charge-décharge (chacun correspondant à une indentation effectuée à une position donnée suivant une matrice d’au moins dix indents suffisamment espacés les uns des autres). Pour une charge donnée, la pointe Berkovich a tendance à légèrement davantage s’enfoncer au sein du système SICOMIN par rapport au système EPON 812, lui-même s’avérant un peu plus « mou » que le système RTM 6. Néanmoins les trois systèmes époxy montrent un comportement relativement similaire avec des valeurs de propriétés mécaniques moyennes proches, comme le montrent les histogrammes des figures 5.6 et 5.7.

5.1.1.1. Influence du type de tapis de NTCs alignés sur les faces de composites à matrice EPON 812

lu
ar
on
es
on
se
de
de

es
Cs
lu
rs



à

(a) (b)

Pour chacune des faces dites du dessous et du dessus et sur différentes zones de chacune d'entre elles, différentes courbes de charge-décharge ont alors été obtenues. Les deux graphes de charge-décharge (en fonction de la profondeur de pénétration de l'indent) de chacun de ces composites VACNT-25 / EPON 812 et VACNT-50 / EPON 812 sont représentés sur la figure 5.4, en y superposant les courbes d'indentation de la matrice époxy seule pour comparaison. Premièrement, on constate une allure identique des courbes de charge-décharge des faces du dessous et du dessus pour le composite VACNT-25 / EPON 812 (voir figure 5.4. (a)), avec une charge maximale et une pente de la courbe de décharge légèrement plus importante que celles du système EPON 812 seul. A l'inverse, non seulement les courbes de charge-décharge des faces de dessus des composites VACNT-50 / EPON 812 (figure 5.4. (b)) possèdent des courbes de charge-décharge nettement plus « raides » que celles des faces du dessous, mais chacune d'elles présentent une charge plus élevée que celle de la matrice polymérisée seule à une profondeur d'indentation donnée.

Ces différences extrêmement importantes de comportement mécanique entre les deux faces des composites renforcés par des VACNT-50 sont bien entendu à corrélérer aux différences morphologiques établies aux chapitres 3 et 4 (notamment à travers des observations au MEB-FEG, au MET haute résolution et par spectroscopie Raman). Il semble ainsi que la présence de carbone amorphe autour des NTCs (induisant une densification des NTCs en vue de dessus par rapport à la vue de dessous au niveau des tapis de NTCs alignés et à fortiori au niveau des composites « tapis de NTCs alignés / époxy ») favorise une diminution importante de la fraction surfacique en matrice organique en vue de dessus. Rappelons que l'empreinte de chaque indent recouvre une longueur caractéristique correspondant à plusieurs dizaines de NTCs régulièrement espacés. La présence simultanée de bandes D3 et D4 pour les VACNT-25 et VACNT-50 à l'état brut semble indiquer que cette gangue se trouve en partie constituée de liaisons hybridées sp³, à savoir de carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C:H pour « tetrahedral hydrogenated amorphous carbon ») ou non hydrogéné (ta-C pour « tetrahedral amorphous carbon »), voire de carbone amorphe non tétraédrique constitué d'une quantité d'atomes de carbone hybridés sp² majoritaires relativement à ceux hybridés sp³ [Robertson, 2002], [Ferrari, 2000]. Ce type de carbone est connu pour atteindre des propriétés mécaniques potentiellement élevées [Sbaï Benchikh, 2005]; cela pourrait ainsi expliquer le renforcement mécanique spectaculaire établi au niveau des faces du dessus des nanocomposites 1D où leur présence est démontrée par rapport à celles du dessous. En revanche, il est très improbable qu'il s'agisse de « Diamond-Like Carbon » (DLC) étant donné que ni les conditions d'élaboration de ceux-ci (température, pression) requérant des précurseurs carbonés de haute énergie capables d'être refroidis très rapidement, ni le procédé lui-même (CVD) ne permettent de conduire à ce type de carbone particulier.

Par ailleurs, les courbes de charge-décharge des faces composites présentent de façon systématique deux ou trois zones de recouvrement très distinctes, particulièrement visibles au niveau du palier de dix seconde entre la charge et la décharge de l'indent. On peut faire l'hypothèse que certains indents (ceux ayant la charge la plus élevée) pénètrent sur une zone (quelques dizaines de μm^2) en partie dépourvue de NTCs (présence plus importante de matrice organique) et d'autres (ceux ayant la charge la plus faible) sur une zone présentant à l'inverse une densité importante en NTCs accolés les uns aux autres. Enfin d'autres indents (ceux ayant une charge intermédiaire) doivent impacter le composite sur une zone où les NTCs et la matrice époxy sont répartis de manière homogène et espacée.

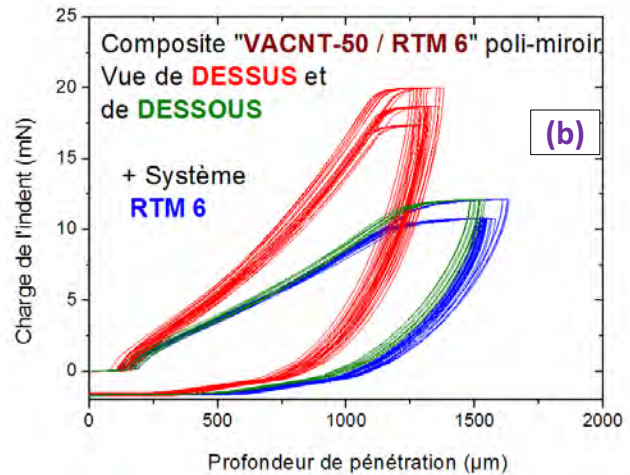
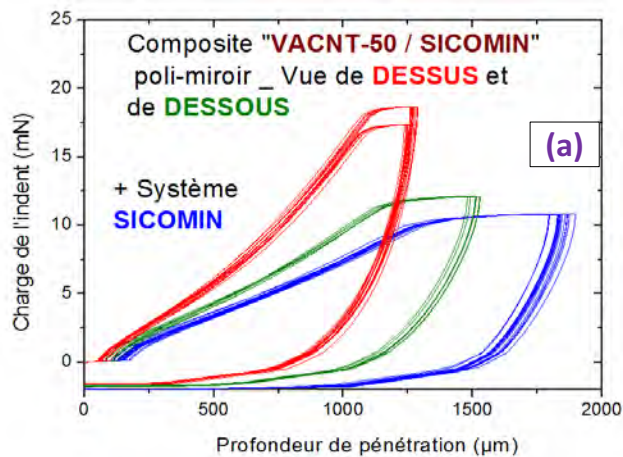
Les mêmes tendances relatives, ont également été établies entre les faces du dessus et du dessous des composites à matrice SICOMIN et RTM 6 constitués d'une part de VACNT-25, et d'autre part de VACNT-50. Par rapport aux matrices époxy seules, on peut alors conclure qu'il existe un effet très net de l'incorporation de VACNT-50 sur l'amélioration de la rigidité et de la dureté des composites, particulièrement vérifié au niveau des faces poli-miroir du dessus. En revanche, l'apport de VACNT-25 permet un renforcement mécanique assez limité et indépendant de la face considérée.

(a)

(b)

le

es
6
es
es
ns



:S

à matrices SICOMIN renforcés par des VACNT-25 (a) et (b) à matrice RTM 6 renforcés par des VACNT-50.

En termes de valeurs absolues, les courbes de charge-décharge des nanocomposites 1D VACNT-25 / époxy (systèmes EPON 812, SICOMIN et RTM 6) atteignent une charge maximale de 12-13 mN (à peine supérieures aux 10-12 mN des systèmes époxy) quelle que soit la face considérée, tandis que celles des faces du dessus des composites VACNT-50 / époxy possèdent une charge maximale comprise entre 17 et 22 mN. Par ailleurs la pente des courbes de décharge (c'est-à-dire le coefficient directeur de la tangente à partir où celle-ci s'amorce) s'avère qualitativement nettement plus élevée que celle des faces du dessous, laquelle s'avère quasiment égale à celle des faces de VACNT-25 / époxy au niveau desquelles aucune différence n'est établie entre les faces du dessous ou celles du dessus. Cela indique que l'apparition progressive de carbone désorganisé au cours de la croissance a un effet bien plus prononcé sur le renforcement mécanique des tapis de NTCs alignés imprégnés d'époxy (dans l'axe transversal au plan de ceux-ci) que le diamètre externe moyen, l'espace inter-tube moyen voire même que la teneur volumique en NTCs des tapis. Les figures 5.6 et 5.7 représentent les duretés Martens et modules d'indentation moyens des différents systèmes époxy et matériaux composites « tapis de NTCs alignés / époxy » de dimensions 15 x 15 mm (sur chacune de leur face et au niveau de leur section transversale poli-miroir). Les résultats relatifs aux indentations réalisées sur les tranches des nanocomposites 1D seront présentés en section 5.1.2.

Si l'on considère les valeurs moyennes de dureté et de module d'indentation, ces deux paramètres sont améliorés de manière relativement faible pour les composites « VACNT-25 / époxy » (faces du dessous et du dessus) et « VACNT-50 / époxy » (face du dessous) par rapport à ceux des systèmes époxy seuls (gains relatifs inférieurs compris entre 2 et 38 %, à l'exception de la dureté des faces du dessous des composites VACNT-50 / SICOMIN qui voit un gain de presque 100 % par rapport à la matrice dépourvue de NTCs). En revanche lorsque l'indentation a lieu sur des faces du dessus de composites « VACNT-50 / époxy », une augmentation bien plus importante est observée avec des gains relatifs inclus dans une gamme s'étendant entre 94 et 205 % (par rapport aux systèmes époxy seuls). Il faut néanmoins insister sur le fait que l'écart-type élevé indique une dispersion forte des valeurs

suivant la zone indentée, ce qui témoigne d'une hétérogénéité importante au niveau de cette surface (confirmée par les courbes de charge-décharge précédentes).

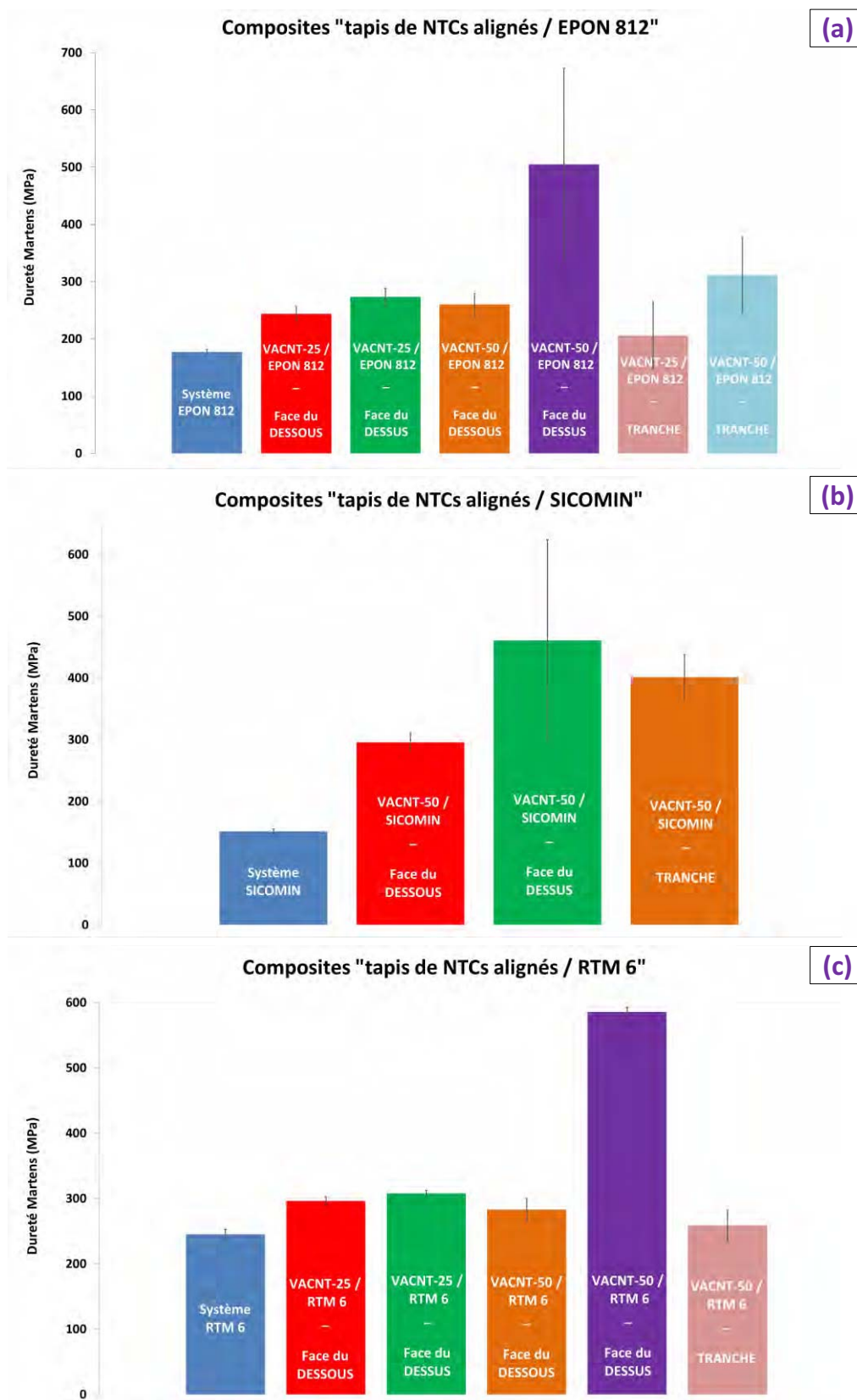


Figure 5.6 : Dureté Martens moyenne d'indentation des : (a) Matrice EPON 812 et composites 1D « tapis de NTCs alignés / EPON 812 » sur chacune de leur face et sur leur tranche (section) ; (b) Matrice SICOMIN et composites 1D « tapis de NTCs alignés / SICOMIN » sur chacune de leur face et sur leur tranche (section) ; (c) Matrice RTM 6 et composites 1D « tapis de NTCs alignés / RTM 6 » sur chacune de leur face et sur leur tranche (section).

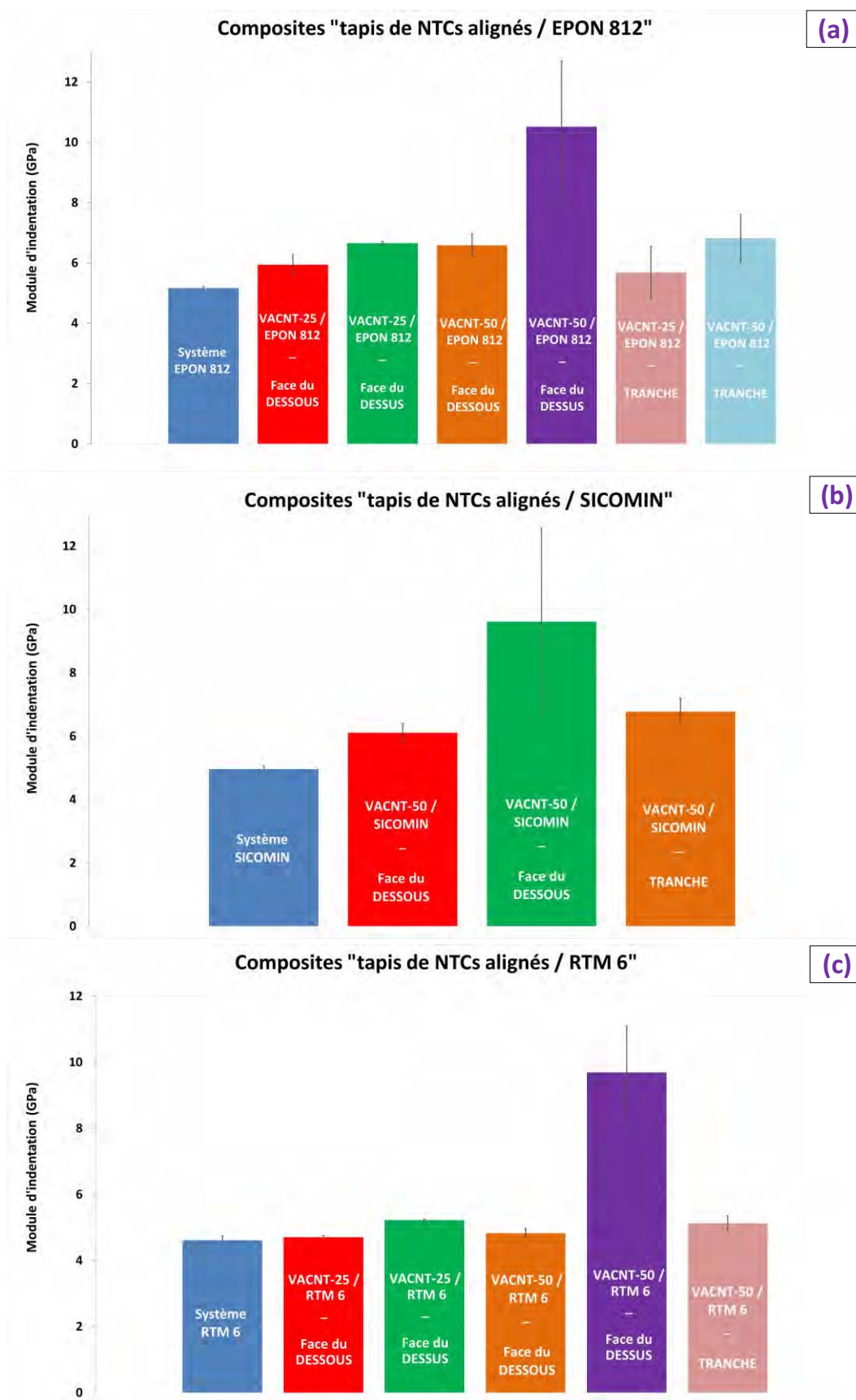
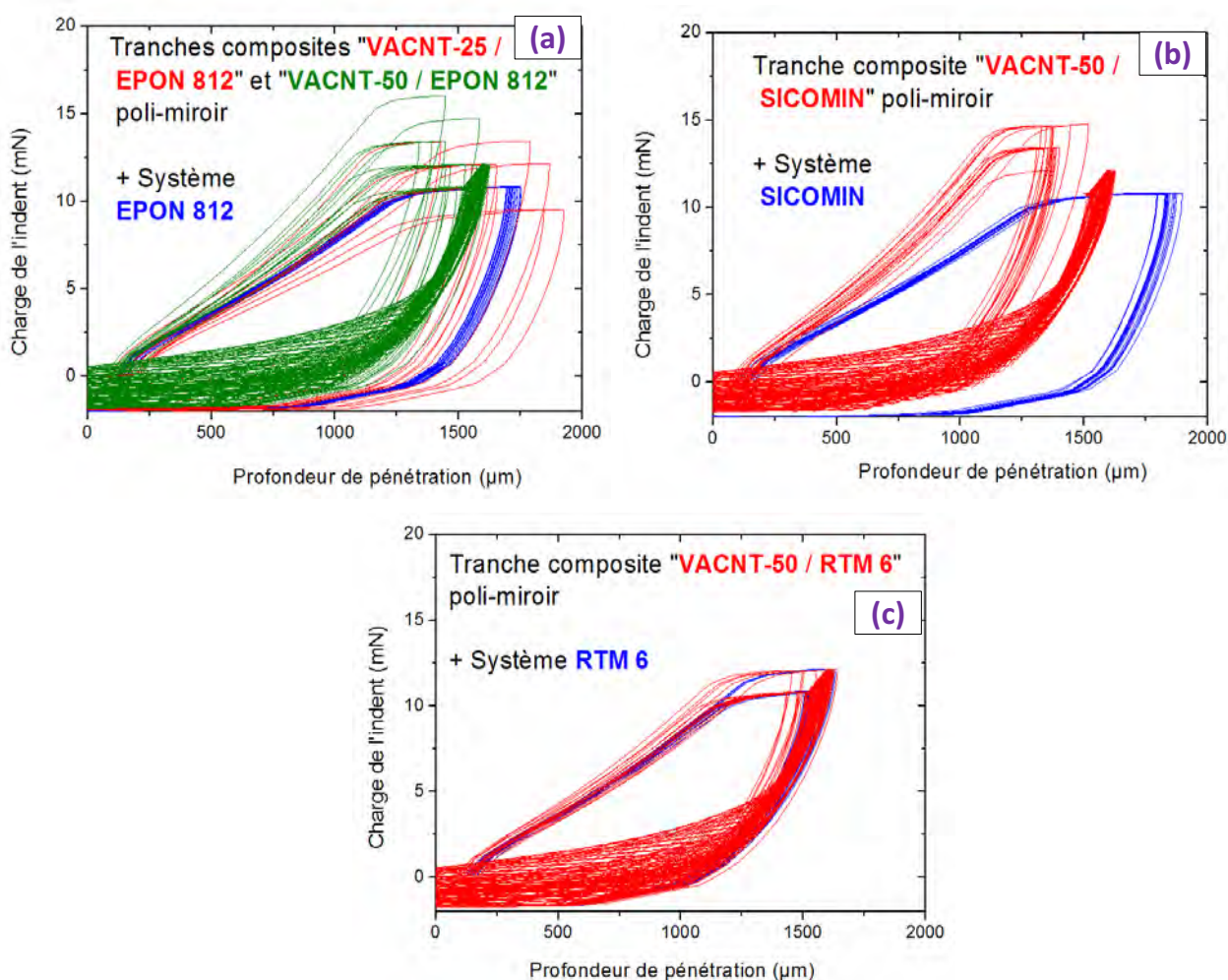


Figure 5.7 : Module d'indentation moyen des : (a) Matrice EPON 812 et composites 1D « tapis de NTCs alignés / EPON 812 » sur chacune de leur face et sur leur tranche (section) ; (b) Matrice SICOMIN et composites 1D « tapis de NTCs alignés / SICOMIN » sur chacune de leur face et sur leur tranche (section) et (c) Matrices RTM 6 et composites 1D « tapis de NTCs alignés / RTM 6 » sur chacune de leur face et sur leur tranche (section).

Sans distinguer les composites selon la nature de leur matrice époxy mais en les classant uniquement en fonction du type de tapis de NTCs alignés les constituant ainsi que de l'orientation de l'indentation, les composites VACNT-50 / époxy possèdent ainsi des valeurs moyennes de dureté Martens et de module d'indentation améliorées de respectivement de 6,9 et 7,7 % au niveau des faces du dessous par rapport à celles des VACNT-25 / époxy, tandis que les gains atteignent 77,4 et 59,8 % au niveau des faces du dessus.

5.1.2. Propriétés d'indentation sur la tranche poli-miroir de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » (échantillons de dimensions 15 x 15 mm)

Un travail similaire a été effectué sur la tranche poli-miroir de ces mêmes composites, c'est-à-dire dans le sens transverse à l'axe d'alignement principal des NTCs suivant les axes caractéristiques $\vec{2}$ ou $\vec{3}$ des figures 5.1 et 5.2). Les conditions expérimentales restent inchangées pour les indentations, lesquelles conduisent aux courbes de chargement-déchargement visibles sur la figure 5.8 pour les composites VACNT-25 / EPON 812 VACNT-50 / EPON 812 VACNT-50 / SICOMIN VACNT-50 / RTM 6



décharge d'un même matériau est visuellement constatée. Au regard des micrographies MEB réalisées sur des sections composites cryofracturées, ce n'est pas si surprenant car les NTCs alignés ne sont pas répartis de manière tout à fait homogène à la fois les uns par rapport aux autres, mais également vis-à-vis du système époxy. Par ailleurs, les valeurs de force maximale et de courbe de décharge des tranches constituées de VACNT-50 semblent légèrement plus élevées que celles constituées de VACNT-25.

D'après les trois histogrammes de la figure 5.7. ((a), (b) et (c)) rangés par nature de matrice époxy, ou encore les deux histogrammes de la figure 5.9 regroupant l'ensemble des matériaux par type de tapis de NTCs alignés et d'orientation d'indentation (sans les discriminer par nuance de matrice époxy), les gains relatifs en termes de valeurs moyennes absolues de dureté et de module d'indentation au niveau des tranches poli-miroir sont réels mais s'avèrent assez limités par rapport au système époxy seul. L'amélioration s'élève ainsi à des valeurs relatives respectives de l'ordre de 16 et 68 % en termes de dureté Martens pour les composites constitués de VACNT-25 et de VACNT-50, et de 10 et 30 % en termes de module d'indentation pour les mêmes composites formés respectivement de VACNT-25 et de VACNT-50. Les valeurs de dureté des tranches de composites VACNT-50 / époxy s'avèrent nettement améliorées (gain de 55,9 %) par rapport aux tranches de composites VACNT-25 / époxy que les valeurs moyennes de module d'indentation (gain de seulement 12,3 %). La teneur volumique en NTCs a donc une influence réelle notable sur la résistance à la pénétration de l'indent Berkovich dans l'épaisseur du plan des compos

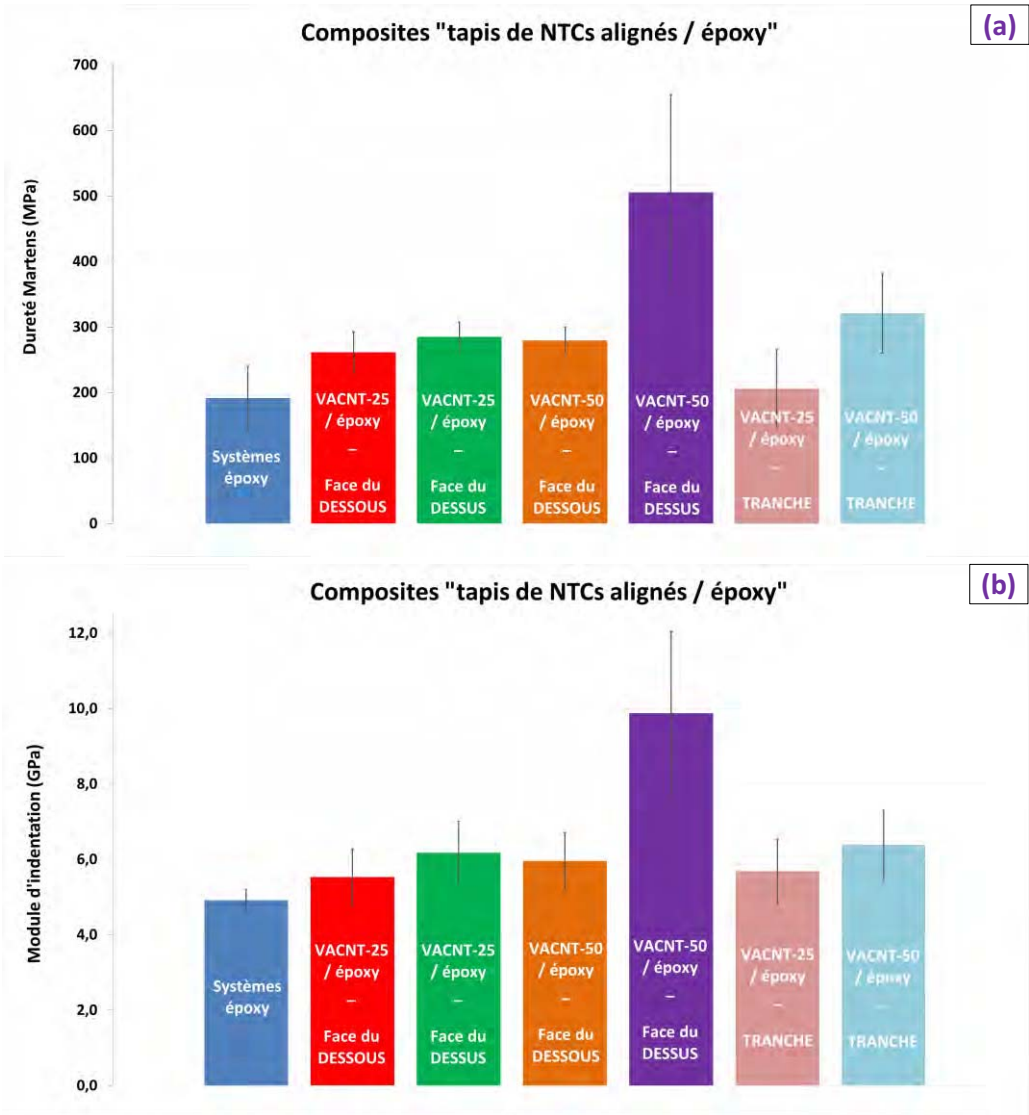


Figure 5

s époxy

Force est de constater que les valeurs mécaniques moyennes réalisées au niveau de la tranche de composites VACNT-50 / époxy s'avèrent assez nettement supérieures aux faces du dessous des composites VACNT-25 / époxy, VACNT-50 / époxy et des faces du dessus des composites VACNT-25 / époxy. Cela n'est pas le cas pour celles effectuées au niveau de la tranche des composites VACNT-25 / époxy qui s'avèrent légèrement inférieures à toutes celles des faces de composites, mais cependant supérieures à celles des matrices époxy dépourvues de NTCs. Les histogrammes de la figure 5.9 confirment les observations précédentes de la section 5.1.1., à savoir que les valeurs de dureté Martens et de module d'indentation sont surtout améliorées au niveau des faces du dessous des composites VACNT-50 / époxy (et ce d'un facteur deux en module et 2,64 en dureté, contre 1,21 et 1,46 pour les faces du dessous) par rapport à celles des matrices seules.

5.1.3. Propriétés d'indentation de chacune des faces de composites poli-miroir « tapis de NTCs alignés / époxy » (échantillons de dimensions 120 x 50 mm)

Des mesures d'indentation Berkovich ont également été menées sur les faces composites poli-miroir de différents composites « tapis de NTCs alignés / époxy » de plus grandes dimensions (supérieures à 120 x 50 mm), sur des zones indentées espacées de plusieurs dizaines de millimètres entre elles. Les objectifs consistent ici à vérifier que:

- les propriétés mécaniques de surface s'avèrent homogènes quelles que soient les zones sondées de l'échantillon ;
- les valeurs résultantes des cycles de charge-décharge sont identiques à celles déjà précédemment établies sur des échantillons de dimensions 15 x 15 mm, de façon à mettre en évidence l'existence éventuelle d'un effet d'échelle sur les propriétés d'indentation des composites 1D préparés ;

La figure 5.10 représente un schéma d'un composite « tapis de NTCs alignés / époxy » de grandes dimensions à l'échelle 1/1 (dimensions 120 x 50 mm) faisant apparaître les trois zones principales indentées (représentées par les carrés bleus) de façon à balayer des zones représentatives de l'ensemble des deux faces poli-miroir :

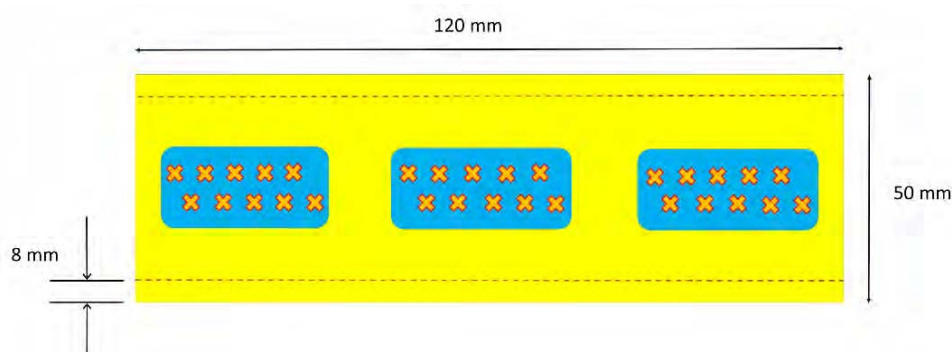


Figure 5.10 : Schéma d'un composite VACNT / époxy de grande taille (120 x 50 mm) avec les trois zones systématiquement indentées avec la pointe Berkovich (une matrice d'au moins dix indents par zone).

Les bords latéraux des tapis imprégnés (correspondant aux deux bandes délimitées ci-dessus par les traits pointillés) n'ont pas été indentés car des mesures de masse volumique effectuées dans le sens de la largeur ont montré que les zones de certains grands tapis de NTCs alignés situées sur les bords ont une masse volumique en moyenne inférieure à celle de la zone centrale. Cela est notamment le cas de certains grands tapis de NTCs alignés synthétisés sous 10 vol. % / 90 vol. % d'hydrogène / argon à 800 °C (VACNT-50). Ce phénomène d'inhomogénéité dans la largeur n'existe pas au niveau des petits tapis de NTCs de dimensions 15 x 15 mm étant donné qu'ils sont

positionnés deux à deux au niveau de la zone centrale du réacteur de CVD. Le fait de restreindre l'étude d'indentation mécanique en surface au niveau de la bande centrale de largeur 30 mm pour les grands tapis imprégnés d'époxy, au-delà de s'affranchir d'une potentielle variabilité au niveau des caractéristiques des tapis entre la zone centrale et les bords, a tout de même l'intérêt de permettre de juger du caractère plus ou moins homogène du tapis dans le sens de la longueur sur au moins 120 mm. La comparaison des propriétés des composites constitués de ces grands tapis de NTCs avec celles des petits échantillons composites de dimensions 15 x 15 mm est par ailleurs légitime étant donné que les petits tapis de NTCs alignés contenus au sein de ces derniers ont localement crû deux à deux dans la même zone de croissance (en longueur) au sein de la zone centrale du réacteur (voir figure 3.1).

En conservant les mêmes paramètres expérimentaux qu'employés précédemment (indentation sur une profondeur (au moins) égale à 1,0 μm), des essais de charge-décharge ont ainsi été réalisés sur différentes zones de chaque face poli-miroir de composites 1D « VACNT-25 / RTM 6 », « VACNT-50 / EPON 812 » et « VACNT-50 / RTM 6 » de grandes dimensions 120 x 50 mm (voir figure 5.11 (a), (b) et (c)). Rappelons que dans le cas présent, les tapis de VACNT-50 imprégnés de grande dimensions sont obtenus sous argon / hydrogène (90 / 10 vol. %) à 800 °C, et qu'ils possèdent notamment des valeurs moyennes de masse volumique, d'espace inter-tube et de teneur volumique en NTCs intermédiaires entre celles établies au niveau des VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C et celles des VACNT-25. Par conséquent il est légitime de supposer que les propriétés d'indentation de surface obtenues au niveau des faces des composites élaborés à partir de des tapis de VACNT-50 soient elles aussi situées entre celles des faces des deux types de composites élaborés de faible dimension (en comparant respectivement les faces du dessous et du dessus).

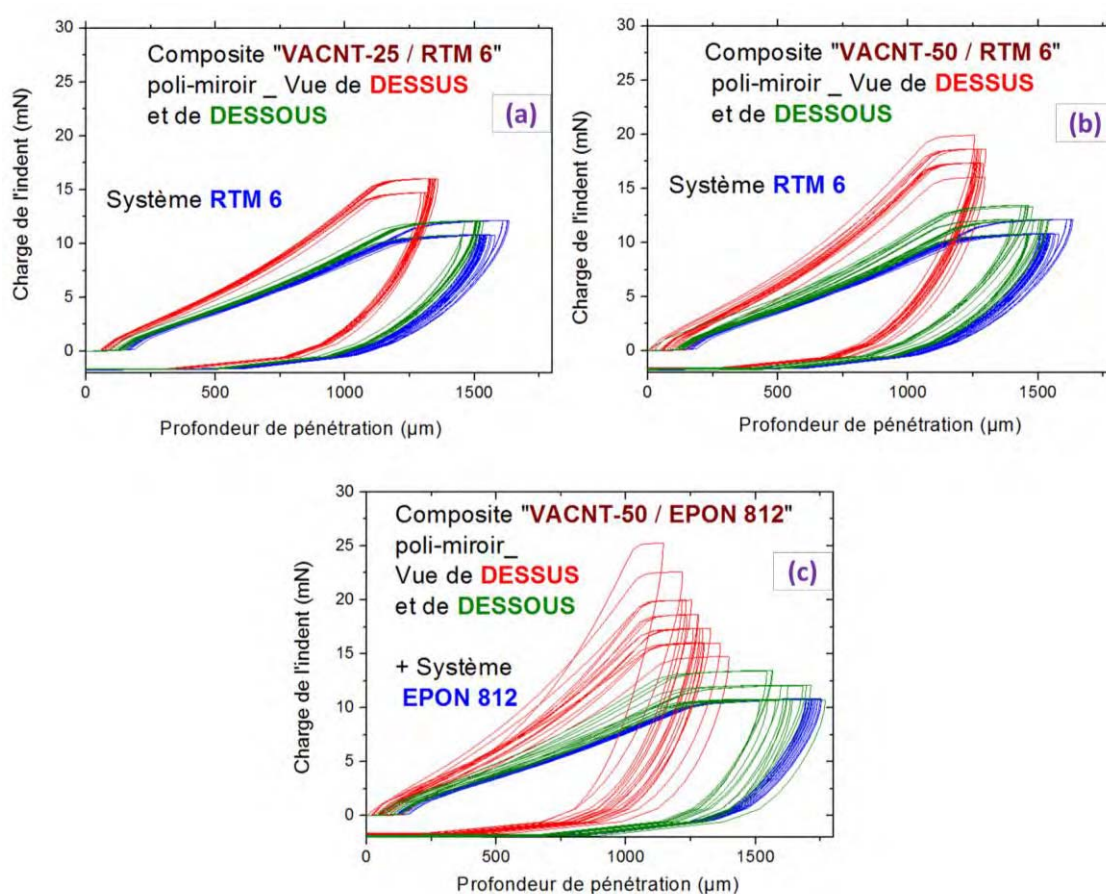


Figure 5.11 : Courbes de charge-décharge obtenues par nanoindentation au niveau de chacune des faces poli-miroir (du dessous et du dessus) de composites de grandes dimensions à matrice époxy renforcée par des VACNT-50 et VACNT-25 (sens longitudinal à l'axe d'alignement principal des NTCs alignés).

Comme pour les différentes faces composites de petites dimensions, les courbes des faces dites « du dessous » semblent adopter une allure relativement proche de celle des systèmes époxy polymérisés dépourvus de NTCs, tandis que les faces dites « du dessus » possèdent une charge maximale et une pente de la courbe de décharge s'avérant bien plus importante que celles de l'autre face. De plus, la différence est également très nette entre les courbes de charge-décharge des composites « VACNT-25 / RTM 6 » et « VACNT-50 / RTM 6 », en particulier au niveau des faces du dessus où les charges respectives des paliers sont respectivement compris dans les gammes {14 - 16 mN} et {16 - 19 mN}. Les mêmes gammes de charges s'avèrent en revanche à la fois très proches entre les deux composites ainsi que voisins de celles de la matrice RTM 6. Par ailleurs les courbes de charge-décharge des faces du dessus de l'échantillon composite de grandes dimensions « tapis de VACNT-50 / EPON 812 » mettent en évidence une dispersion assez importante démontrant une inhomogénéité élevée en surface. Les histogrammes de la figure 5.12 permettent alors de quantifier ces différences de manière plus précise en termes de dureté Martens et de module d'indentation.

Les valeurs moyennes ainsi que les écarts relatifs entre les différentes catégories d'indents s'avèrent très proches de celles et ceux établies au niveau des petits échantillons, ce qui semble confirmer l'absence d'effet d'échelle sur les propriétés mécaniques de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » de quelques millimètres d'épaisseur. Les principales tendances restent ainsi :

- les faces du dessous des composites constitués de tapis de NTCs alignés de diamètres moyens 25 et 50 nm admettent une augmentation réelle mais peu significative de leurs propriétés mécaniques (dureté et module) respectives par rapport à celles des systèmes époxy seuls (gains relatifs compris entre 8,9 et 32,1 % par rapport aux valeurs moyennes de la matrice seule) ;
- les faces du dessus des composites constitués de tapis de NTCs alignés de diamètres moyens 25 et 50 nm voient leurs duretés Martens et module d'indentation augmenter d'un facteur compris entre deux et trois, avec néanmoins des propriétés mécaniques plus importantes pour celles contenant des NTCs de diamètre 50 nm par rapport à celles ayant des NTCs de diamètre égal à 25 nm (gains relatifs allant de 86,8 à 93,1 % pour les composites constitués de VACNT-25, et de 134,3 à 227,9 % pour ceux composés de VACNT-50).
- Concernant les différences entre les propriétés des différentes faces des composites constitués de VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C (tapis de petite taille) et celles obtenues sous argon / hydrogène à 800 °C (tapis de grandes dimensions), les valeurs moyennes de duretés Martens et de module d'indentation ainsi que leurs écart-types s'avèrent assez similaires voire même parfois supérieurs dans le cas des seconds types de VACNT-50 (par rapport aux premiers) suivant la face considérée (dessous ou du dessus), la propriété mécanique (dureté ou module) ou le type de tapis de NTCs alignés. Cela signifie qu'en dépit des différences de masse volumique, de fraction volumique en NTCs et d'espace inter-tube établies au chapitre 3 entre les deux types de tapis (voir tableau 3.4), les propriétés d'indentation sur les faces des deux types de composites « tapis de VACNT-50 / époxy » s'avèrent très proches l'une de l'autre.
- Par ailleurs si l'on revient aux histogrammes de la figure 5.12 relatifs aux seuls composites de grandes dimensions, la teneur volumique en NTCs alignés a ainsi un effet significatif uniquement sur les faces dites du dessus des différents composites 1D élaborés, et non pas sur celles du dessous. Cela démontre qu'un facteur supplémentaire intervient ici, qui n'est autre que l'élargissement du diamètre moyen des NTCs entre le bas du tapis imprégné de résine époxy et le haut. La fraction volumique en NTCs est en effet une grandeur « moyenne » dans le sens où elle représente la contribution globale des NTCs répartis sur toute l'épaisseur des composites préparés, mais elle n'a pas de sens réel dès que l'on raisonne localement sur n'importe lequel des nanocomposites 1D.

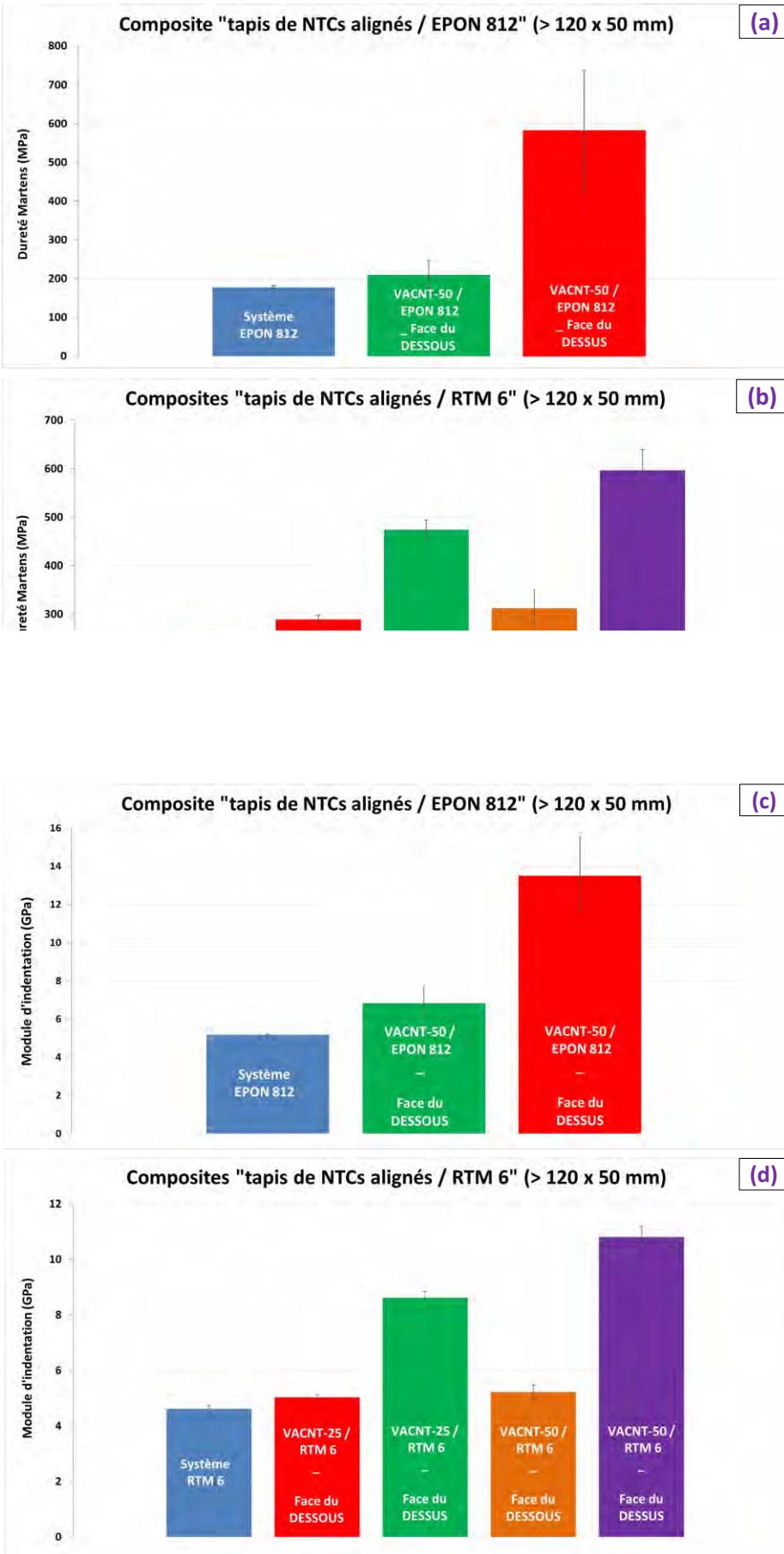


Figure 5.12
alignés / c
diff

is de NTCs
aces des
1).

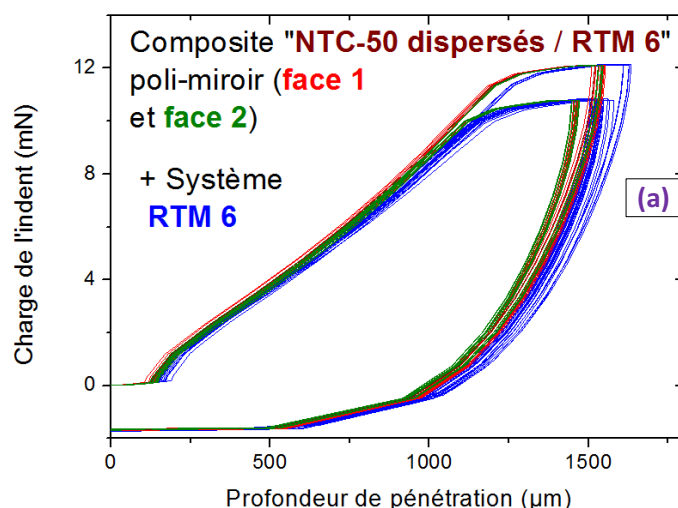
Comme expliqué précédemment au chapitre 4, le dépôt graduel de carbone à caractère amorphe autour des NTCs induit une fraction surfacique en carbone s'avérant bien plus élevée sur les faces du dessus qu'au niveau de celles du dessous. Dit autrement, cela signifie d'une part que l'espace occupé par la matrice époxy est beaucoup plus limité sur les faces du dessus et d'autre part que la distance inter-tube moyenne est quant à elle plus réduite (par rapport aux faces du dessous), augmentant de fait la probabilité pour l'indent d'entrer en contact avec un nombre élevé de NTCs. Ce double-effet peut ainsi expliquer l'amélioration extrêmement intéressante des propriétés mécaniques d'une face à l'autre. Même si son (éventuelle) contribution n'a pas été étudiée de façon fine (au même titre que sa caractérisation), on peut également supposer que la nature des résidus carbonés s'étant déposés radialement autour de chaque NTCs participe à une plus grande résistance à la pénétration de l'indent Berkovich dans l'épaisseur du matériau, indépendamment du fait d'avoir une teneur volumique en NTCs plus importante sur les faces du dessus (effet surfacique).

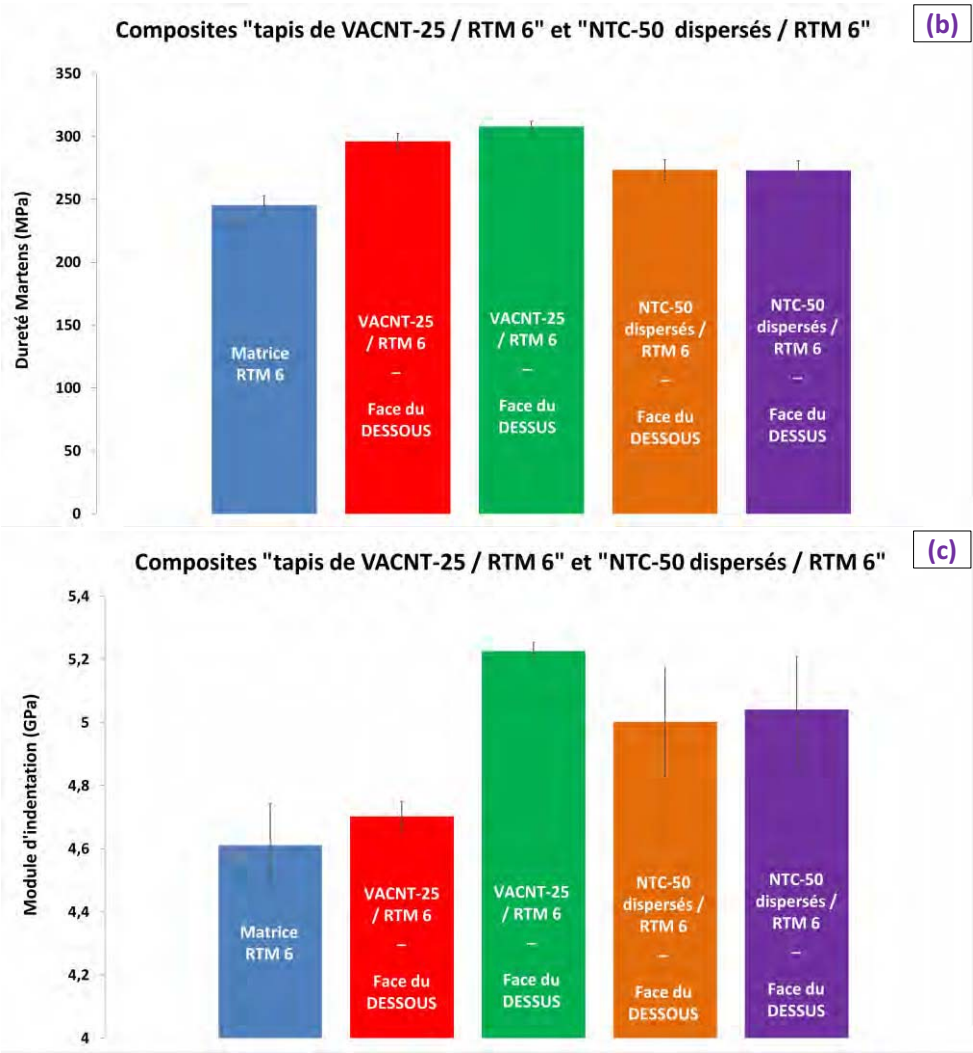
5.1.4. Indentations Berkovich sur chacune des faces composites poli-miroir « tapis de NTCs aléatoirement réparties / époxy » (pastilles cylindriques de diamètre inférieur à 40 mm)

Des matrices d'indents Berkovich ont également été réalisées sur des échantillons « NTCs-50 aléatoirement répartis / matrice RTM 6 », plus précisément sur chacune des faces poli-miroir de pastilles constituées de NTCs dispersés a priori de manière homogène à la fois dans le plan et dans l'épaisseur de celle-ci (dans les trois directions de l'espace). L'objectif principal est de comparer les propriétés mécaniques de surface de ces composites avec celle des composites « tapis de VACNT-25 / RTM 6 », à teneur volumique en NTCs équivalente (objectif d'environ 3,0 vol. %). De fait il aurait été plus logique d'élaborer des composites constitués de NTCs-25 et de fraction volumique en NTCs identique à celle de composites contenant des VACNT-25 pour effectuer une comparaison rigoureuse à diamètre externe en NTC constant, malheureusement la quantité dédiée de nanotubes de carbone de diamètre externe voisin de 25 nm n'a pour cela pas été suffisante. A travers ces indentations, un objectif secondaire est de confirmer ce qui a déjà été observé sur des micrographies MEB-FEG au niveau de chaque surface poli-miroir, à savoir que les NTCs-50 n'ont pas tendance à se concentrer par l'effet de la gravité dans la partie inférieure de l'échantillon (leur masse volumique moyenne étant bien plus élevée (environ $2,00 \text{ g.cm}^{-3}$) que celle de la RTM 6 avant cuisson ($1,11 \text{ g.cm}^{-3}$)) au cours de la cuisson (après que les NTCs aient été bien mélangés dans l'évaporateur rotatif). La figure 5.13 (a) présente ainsi les courbes résultant des cycles de charge-décharge imposés avec les mêmes paramètres que ceux employés précédemment, ainsi que les histogrammes permettent une comparaison directe des

« tapis

de VACNT-2





(a) Courbes de charge-décharge et histogrammes (figure 5.13 (a), (b) et (c)) montrent tout d'abord assez clairement que les propriétés s'avèrent quasiment identiques entre les deux faces des composites constitués de NTCs dispersés. C'est la preuve qu'il n'existe pas d'inhomogénéité en termes de répartition des NTCs dans l'épaisseur des pastilles poli-miroir élaborées, conformément à ce qu'a établi F. Boyer dans sa thèse via des indentations effectuées sur toute la longueur d'éprouvettes injectées NTCs multi-feuillet / matrice PEEK (polyétheréthercétone) [Boyer, 2013]. Par ailleurs les courbes s'avèrent très proches de celles de la matrice RTM 6 seule, ce qui laisse supposer que l'apport des NTCs s'avère assez limité au niveau du renforcement mécanique.

(b) Duretés des composites « VACNT-25 / RTM 6 » et « NTC-50 dispersés / RTM 6 » ;

(c) Module d'indentation des composites « VACNT-25 / RTM 6 » et « NTC-50 dispersés / RTM 6 » ;

Les courbes de charge-décharge et histogrammes (figure 5.13 (a), (b) et (c)) montrent tout d'abord assez clairement que les propriétés s'avèrent quasiment identiques entre les deux faces des composites constitués de NTCs dispersés. C'est la preuve qu'il n'existe pas d'inhomogénéité en termes de répartition des NTCs dans l'épaisseur des pastilles poli-miroir élaborées, conformément à ce qu'a établi F. Boyer dans sa thèse via des indentations effectuées sur toute la longueur d'éprouvettes injectées NTCs multi-feuillet / matrice PEEK (polyétheréthercétone) [Boyer, 2013]. Par ailleurs les courbes s'avèrent très proches de celles de la matrice RTM 6 seule, ce qui laisse supposer que l'apport des NTCs s'avère assez limité au niveau du renforcement mécanique.

D'un point de vue quantitatif, les valeurs de dureté Martens et de module d'indentation de chaque face poli-miroir des composites « NTCs dispersés / RTM 6 » sont à peine plus élevées que celles du système RTM 6, ce qui témoigne d'une amélioration assez limitée des propriétés mécaniques du fait de l'incorporation de NTCs à hauteur d'environ 3,0 % en volume. En outre les valeurs mesurées s'avèrent quasiment égales (pour la dureté) voire même supérieures (pour le module) à celles obtenues au niveau des faces poli-miroir du dessous de composites

« tapis de VACNT-25 / RTM 6 » (de teneur volumique en NTCs équivalente). Néanmoins, elles restent assez inférieures aux valeurs moyennes de dureté et de module des faces du dessus des composites « VACNT-25 / RTM 6 » tout en admettant des gains relatifs assez faibles (compris entre 8,5 et 21,8 %) comparés aux valeurs moyennes de dureté et de module de la matrice dépourvue de NTCs par rapport à la matrice RTM 6 seule.

Ces résultats comparatifs tendraient alors à démontrer qu'en dessous d'une certaine teneur surfacique en NTCs alignés (celle atteinte par les faces dites du dessus de composites constitués de VACNT-50), ni l'orientation, ni la valeur de fraction volumique en NTCs ne permettent d'améliorer de manière significative les propriétés mécaniques de surface d'un composite 1D constitué de NTCs alignés. Pour autant cela ne signifie en aucun cas que les tendances sont identiques pour les propriétés mécaniques volumiques de ces mêmes matériaux composites, lesquelles vont à présent être étudiées à travers plusieurs types d'essais complémentaires.

5.2. Caractéristiques élastiques des nanocomposites « tapis de NTCs alignés / époxy » mesurées par ultrasons

Plusieurs échantillons nanocomposites VACNT-50 / EPON 812, VACNT-25 / RTM 6 et VACNT-50 / RTM 6 ont été transmis à la plateforme CANOE/CHEMINNOV (Université Bordeaux 1, CNRS, Arkema) afin de déterminer leurs caractéristiques élastiques par étude de la propagation d'ultrasons, à savoir les modules de traction E_{11} , E_{22} , E_{33} ainsi que les modules de cisaillement G_{12} , G_{13} et G_{23} . La configuration des échantillons est toujours donnée par les figures 5.1 et 5.2 où l'axe $\vec{1}$ (ou axe longitudinal) correspond à l'axe principal des NTCs alignés, tandis que les deux autres axes $\vec{2}$ et $\vec{3}$ (parallèles au plan du composite) se réfèrent aux axes transverses à ce même axe. Un préalable aux mesures ultrasonores a consisté à déterminer les masses volumiques des nanocomposites 1D ainsi que leurs teneurs volumiques en NTCs respectives. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 5.3 qui comporte deux remarques associées (*) et (**).

Tableau 5.3: Principaux paramètres déterminés pour les trois nanocomposites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy » caractérisés mécaniquement par ultrasons.

| Composite 1D | Côté n°1 (mm) | Côté n°2 (mm) | Epaisseur (mm) | Masse volumique par pesée hydrostatique (g/cm ³) | Teneur volumique en NTCs (%) |
|-------------------------|---------------|---------------|----------------|--|------------------------------|
| VACNT-50 / EPON 812 (*) | 14,38 | 14,76 | 1,83 | 1,385 | 14,1 |
| VACNT-25 / RTM 6 | 46,17 | 79,42 | 3,14 | 1,197 | 8,8 |
| VACNT-50 / RTM 6 (*) | 45,53 | 86,80 | 3,19 | 1,213 | 9,2 |

(*) Les tapis de NTCs-50 constituant le composite VACNT-50 / EPON 812 ont été synthétisés à 850 °C sous argon, tandis que les tapis de NTCs-50 du composite VACNT-50 / RTM 6 l'ont été à 800 °C sous Ar/H₂ (10 % vol.). Cela explique l'écart important existant entre les teneurs volumiques de chacun de ces deux composites ;

Les vitesses de propagation ultrasonores mesurées au contact et en immersion (dans de l'eau distillée) ainsi que les constantes élastiques déduites sont reportées en annexe 2 (tableaux 6.3, 6.4 et 6.5). Ces valeurs permettent alors de déterminer les modules élastiques de traction et de cisaillement moyens qui sont rassemblés dans le tableau 5.4. A titre de comparaison, rappelons que les systèmes époxy EPON 812 et RTM 6 non chargés possèdent des modules de compression et de traction compris 2,80 et 2,90 GPa.

Tableau 5.4: Valeurs des modules élastique de traction et de cisaillement (en GPa) suivant leurs trois axes principaux respectifs sur les deux types de nanocomposites 1D de grandes dimensions préparés (à symétrie orthotrope).

| Modules (GPa) | Composites VACNT-25 / RTM 6 | Composite VACNT-50 / RTM 6 |
|--|-----------------------------|----------------------------|
| E_{11} | $11,6 \pm 0,5$ | $11,7 \pm 0,2$ |
| E_{22} | $5,2 \pm 0,6$ | $5,1 \pm 0,6$ |
| E_{33} | $4,2 \pm 1,0$ | $4,5 \pm 0,6$ |
| G_{12} | $1,5 \pm 0,3$ | $1,5 \pm 0,3$ |
| G_{13} | $2,11 \pm 0,08$ | $2,03 \pm 0,16$ |
| G_{23} | $2,66 \pm 0,32$ | $2,53 \pm 0,09$ |
| E_{11} du tapis de NTCs sec (loi des mélanges) en GPa avec E (RTM 6) = 2,89 GPa | 101,9 | 98,7 |

Les valeurs affichées sont le résultat de l'utilisation des mesures au contact et d'une minimisation de l'écart quadratique sur les valeurs quasi longitudinales obtenu par contrôle en immersion. Premièrement les différents modules moyens déterminés confirment le caractère très anisotrope des matériaux composites 1D du fait qu'ils possèdent des valeurs longitudinales moyennes E_{11} plus de deux fois supérieures aux valeurs de module de traction transverses E_{22} et E_{33} . La tendance est assez similaire dans le cas des modules de cisaillement, même s'il faut reconnaître un écart moins important entre chacun d'eux que pour les modules de traction. Si l'on observe à présent les modules moyens déterminés suivant les axes transverses, on constate qu'ils sont quasiment égaux (en tenant compte de l'écart-type) dans le cas des modules de traction, tandis qu'ils admettent des valeurs moyennes de modules de cisaillement différentes pour chacun des axes. Cela peut s'expliquer par d'éventuels effets de bords intervenant dans le sens de la largeur du tapis imprégné comme cela a déjà été évoqué à la sous-section 5.1.2. à propos des composites de largeur 50 mm.

De plus, l'effet renforçant des NTCs dans les directions longitudinales (gains relatif proche de 300 % par rapport à la matrice seule) et à un degré moindre transverses (gains relatifs compris entre 40 et 70 % par rapport à la RTM 6 seule) à l'axe des NTCs est également clairement démontré pour les modules de traction. Concernant les modules de cisaillement, El Sawi mesure par une étude rhéologique un module de cisaillement de 0,98 GPa pour la RTM 6 non chargée [El Sawi, 2010] ; on en déduit ainsi que l'apport de NTCs alignés permet également d'améliorer les valeurs moyennes des modules de cisaillement des composites « tapis de VACNT / RTM 6 » dans les composantes transverses 12 et 13 (augmentation relative comprise entre 50 à 115 %) et longitudinales 23 correspondant au cisaillement dans le plan du composite parallélépipédique (augmentation relative voisine de 160-170 %).

En outre, le fait que les deux composites « VACNT-25 / RTM 6 » et « VACNT-50 / RTM 6 » possèdent des teneurs volumiques en NTCs voisines (écart volumique voisin de 1,1 % en NTCs) tend à expliquer pourquoi les deux composites possèdent des propriétés mécaniques très proches. Cela ne remet ainsi pas en cause les conclusions des essais d'indentation ou de traction, ou encore les travaux de la littérature évoqués au chapitre 1 qui indiquent tous que les propriétés mécaniques sont d'autant plus importantes que la fraction volumique en NTCs est élevée. En guise de comparaison aux essais de traction transverses (voir annexes 1 et 15) et en supposant les modules des systèmes époxy EPON 812 et RTM 6 comme égaux, on s'aperçoit que les valeurs moyennes du module E_{33} (4,2 et 4,5 GPa au tableau 5.4) des deux échantillons composites VACNT / RTM 6 de grande dimensions s'avèrent comprises entre la valeur moyenne du module de traction des éprouvettes composites « VACNT-25 / EPON 812 » ($3,64 \pm 0,30$ GPa, teneur volumique en NTCs de 3,8 %) et celle des éprouvettes composites « VACNT-50 / EPON 812 » ($4,72 \pm 0,54$ GPa, teneur volumique en NTCs de 14,2 %). Cela est parfaitement logique étant donné que les teneurs volumiques des deux matériaux employés pour les essais ultrasonores possèdent des valeurs intermédiaires entre celles des deux types d'éprouvettes composites utilisées en traction.

5.3. Propriétés mécaniques de compression sur des mini-piliers composites (sens longitudinal // à l'axe des NTCs)

Afin de sonder les propriétés mécaniques des composites élaborés parallèlement à l'axe d'alignement principal des NTCs enrobés au sein de la matrice époxy et déterminer si un effet pouvait être détecté par rapport à la matrice en question dépourvue de NTCs, des essais de compression statiques ont également été réalisés sur des mini-piliers (d'époxy RTM 6 et de composite VACNT-50 / RTM 6, section carrée d'environ $1,0 \text{ mm}^2$, hauteur d'environ $2,0 \text{ mm}$) à l'aide de la technique de corrélation d'images. Comme énoncé au chapitre 2, chacune des éprouvettes testées a été recouverte d'un mouchetis fin constitué de gouttelettes (taille comprise entre 10 et $90 \mu\text{m}$ avec une moyenne située vers $50\text{-}60 \mu\text{m}$ et une distribution en gaussienne) réparties d'une manière relativement homogène (peu d'espace vide sans peinture) avec quelques recouvrements ponctuels de deux gouttelettes entre elles. La figure 5.14 permet de visualiser la démarche adoptée (les NTCs enrobés dans la matrice époxy, non visibles par un autre microscope que le MEB, sont alignés parallèlement au sens de la longueur de l'éprouvette) : chaque échantillon est alors disposé entre deux mini-plateaux de compression en acier (certains sont collés à la colle cyanoacrylate pour éviter tout déplacement et minimiser les frottements de cisaillement en cours d'essai) au niveau d'une machine de traction uniaxiale (Instron 5942®).

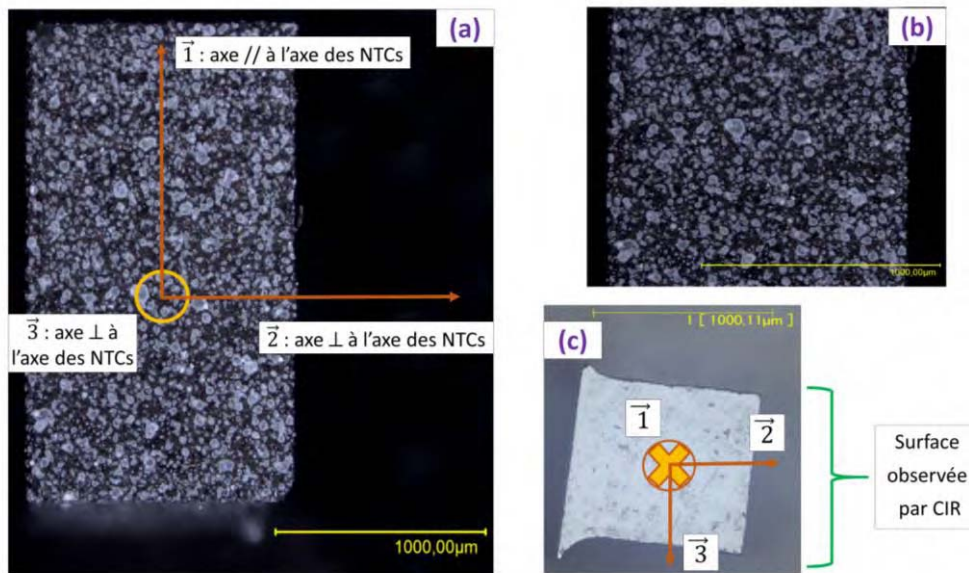


Figure 5.14 : (a) et (b) : Clichés de microscopie électronique d'une des faces mouchetées d'un mini-pilier composite « tapis de VACNT-50 / RTM 6 » (grossissements respectifs x 100 et x 200); (c) Cliché de microscopie électronique de la section droite d'un des mini-piliers composites « tapis de VACNT-50 / RTM 6 » (grossissement x 100).

Le parallélisme de l'éprouvette avec l'axe de sollicitation est contrôlé avec soin, de même que la focalisation de l'une des quatre faces mouchetées par rapport au microscope numérique digital (Keyence VHX 1000 series). Ce dernier va en effet permettre le suivi optique du champ de déplacement de la texture au fur et à mesure de la compression des mini-piliers (grossissement x 200). Plutôt que d'imposer une vitesse de compression constante avec un risque de voir l'image se défocaliser très rapidement sans possibilité de correction, le choix le moins contraignant consiste à piloter la compression via une console de commande où chaque coup de molette correspond un déplacement proche de $16,0 \mu\text{m}$ (c'est-à-dire un taux de déformation de $0,8 \%$ imposé par la traverse de la machine à chaque cycle de compression au niveau des piliers de $2,0 \text{ mm}$ de hauteur). Une précharge est au préalable imposée puis à chaque coup de molette, une image de l'échantillon est alors prise afin de suivre le déplacement moyen de la texture par « à-coups ». Contrairement aux essais de traction effectués sur le même

appareil, la charge n'est pas enregistrée sur le logiciel de la machine de traction mais lue directement sur la console lors de chaque « coup de molette ». Par ailleurs des clichés pris au microscope électronique (exemple figure 5.14 (c)) permettent d'accéder à la section exacte de chaque mini-pilier avant compression via l'estimation de l'aire occupée par celle-ci (logiciel de traitement d'images). La contrainte appliquée sur chaque éprouvette est donc calculable, en supposant :

- premièrement que les taux de déformation relativement faibles imposés (valeurs maximales égales à 12-13 %) n'induisent aucune variation de section au cours de la compression ;
- également que les plateaux de compression sont en contact avec la totalité de la surface des deux sections de chaque échantillon parallélépipédique avec un minimum de frottements, de manière à ce que la compression s'applique autant que faire se peut de manière homogène sur celles-ci.

Entre chaque cycle de charge, l'image de l'échantillon est (éventuellement) refocalisée si jamais elle commence à ne plus être nette sur certaines zones. Etant donné que l'on se trouve dans le domaine élastique des échantillons (époxy seule ou renforcée de NTCs alignés), les clichés doivent être pris juste après chaque compression afin d'éviter de prendre une image correspondant à un état relaxé de l'éprouvette (qui induirait un taux de déformation sous-estimé). Le seul paramètre réellement accessible est alors le module de compression qui est déterminé sur quatre mini-piliers de RTM 6 et quatre mini-piliers composites tapis de VACNT-50 / RTM 6.

En collaboration avec Thomas Pottier (maître de conférence à l'ICA d'Albi), le logiciel Vic 2D® est alors employé au niveau de trois zones d'intérêt de la surface observée pour chacune des séries d'image de chacun des piliers compressés afin de suivre le champ de déplacement local de la texture déposée en tout point de l'éprouvette : la première située en haut de l'éprouvette appelée zone H (zone proche de la section au niveau de laquelle le plateau de compression mobile applique un effort), la seconde située au milieu nommée zone M (correspondant à la zone la mieux focalisée des trois) et la troisième proche du bas du mini-pilier, appelé zone B. De façon classique dans le cas d'une compression appliquée sur un matériau n'ayant pas un comportement purement élastique, le champ de déformation résultant est complètement inhomogène avec des clichés démontrant de façon très nette que les déplacements sont quasiment inexistantes au niveau de la partie supérieure du pilier avec une augmentation graduelle au fur et à mesure que l'on se rapproche de la partie inférieure en contact avec le plateau fixe. Les figures 5.15 (b), (c) et (d) permettent de visualiser ce phénomène ayant lieu aussi bien au niveau des piliers d'époxy seuls que des piliers de composite « tapis de NTCs alignés / époxy ».

La partie supérieure de celles-ci (zone H) possède ainsi un taux de déformation relativement limité (allant de quelques dixièmes à 3,0 %) qui augmente rapidement et de manière graduelle au fur et à mesure que l'on « descend » du haut vers le bas de l'éprouvette (cf. figure 5.15 (b)). La zone située au milieu des faces de chaque pilier (zone M) voit ainsi son taux de compression grimper à des valeurs comprises entre 3,0 et 7,0 % tandis que celle du bas (zone B) admet des valeurs allant de 7,0 à 12,0 % (pour des valeurs maximales de taux de déformation de 12-13 % imposés par la traverse). Cela signifie que seule la zone située en bas de chacune des éprouvettes subit en réalité une déformation correspondant au déplacement imposé lors de l'essai, tandis que la déformation longitudinale des zones supérieures est transférée sur les composantes transverses à l'axe de compression ainsi qu'au niveau de celles correspondant au cisaillement (axe $\overrightarrow{12}$). Ce phénomène bien connu et observé sur des matériaux visco-élasto-plastiques comme les nôtres est le flambage par cisaillement, matérialisé par une déformation radiale à l'axe de déformation (en trois dimensions) ou plus familièrement par un « effet tonneau » des éprouvettes en cours de compression. La déformation longitudinale d'au moins la moitié supérieure de chaque pilier est ainsi transférée aux déformations latérales observées sur la partie inférieure, selon un modèle identique à ce qui se passe dans le cas d'une compression effectuée sur un élastomère. Cela est renforcé par le fait que les valeurs moyennes de coefficients de Poisson (moyenne de la moyenne de chaque petit carré des trois fenêtres de corrélation choisies) s'avèrent incluses dans une gamme {0,37 – 0,55} nettement supérieure aux 0,30 attendus pour

une matrice époxy, et ce quelle que soit la zone mouchetée ou le moment considéré au cours de la compression. Par ailleurs les valeurs déterminées ne semblent pas différer selon que la matrice RTM 6 contienne ou pas des NTCs alignés.

En connaissant la force appliquée à chaque cycle de compression et en supposant la section constante lors des premiers cycles, la contrainte réelle imposée est accessible. Concernant en revanche la déformation de chacune des zones d'intérêt choisies, deux options sont envisageables :

- 1°) Soit l'on suppose en première approximation que le taux de déformation ϵ_{11} moyenné sur l'ensemble des pixels de la fenêtre de corrélation choisie correspond à la valeur réelle à chaque coup de molette. Cela suppose bien sûr que la déformation réelle de l'échantillon résulte localement d'une compression pure (ce qui n'est pas exact étant donné qu'il y a du cisaillement) ;
- 2°) Soit l'on considère la déformation « vraie » prenant en compte les déformations dans les deux directions de l'espace ϵ_{11} et ϵ_{22} pour le plan considéré (dans les trois directions de l'espace si l'on faisait de la stéréocorrélation d'images numériques dans l'espace au moyen de deux caméras). Cela permet de déterminer la déformation ϵ_{12} à partir de laquelle il est possible d'estimer le tenseur de rigidité en considérant la contrainte σ_{12} comme étant égale à la contrainte longitudinale σ_{11} . De cette façon et comme précédemment expliqué à la section 5.3, il est alors possible de déterminer de manière rigoureuse les modules élastiques moyennés locaux E_{11} , E_{22} ainsi que le module de cisaillement G_{12} .

Il est difficile de faire un parallèle avec la littérature (cf. 1.4.1 au chapitre 1) montrant de manière récurrente un flambage localisé (en zig-zag) au bas du tapis de NTCs alignés sec lorsque celui-ci est soumis à une compression, car la matrice est ici présente au sein de l'espace inter-tube. En effet ce phénomène de déformation inhomogène est aussi prégnant sur la zone du bas des piliers de RTM 6 sans NTCs par rapport aux zones supérieures, même s'il s'avère beaucoup moins sensible qu'au niveau des composites 1D.

Des traitements d'images sur le logiciel Vic 2D® montrent qu'en-dehors de quelques points locaux, il existe assez peu de biais au niveau du taux de déformation lequel suit une tendance relativement linéaire, même si la dispersion des valeurs a tendance à augmenter petit à petit au fur et à mesure que le taux de compression appliqué augmente. Il existe cependant une différence fondamentale entre les déformations des zones du haut, du milieu et du bas des piliers compressés de matrice RTM 6 dépourvus et constitués de NTCs alignés : ces dernières sont très inhomogènes les unes vis-à-vis des autres tandis qu'elles le sont beaucoup moins en comparaison avec celles des piliers d'époxy seule (cf. figure 5.15 (e) et (f)).

Lorsque les NTCs alignés sont incorporés au sein de la matrice, la zone du milieu et plus encore la zone du haut ont tendance à se déformer beaucoup plus difficilement pour une même contrainte appliquée, tandis que la zone du bas semble se déformer de manière quasi-identique à celle de la matrice seule. Cela signifie que les NTCs permettent de rigidifier de façon très claire un volume représentant au moins les deux-tiers supérieurs de la matrice RTM 6.

Il est difficile de faire un parallèle avec la littérature (cf. 1.4.1 au chapitre 1) montrant de manière récurrente un flambage localisé (en zig-zag) au bas du tapis de NTCs alignés lorsque celui-ci est soumis à une compression, car la matrice est ici présente. Ce phénomène de déformation inhomogène est galement le plus prégnant sur la zone du bas des piliers de RTM 6 sans NTCs, même s'il s'avère beaucoup moins sensible qu'au niveau des composites 1D. Le choix a donc été fait de déterminer le module élastique longitudinal au niveau des trois zones d'intérêt de chacun des piliers en prenant en compte le taux de déformation ϵ_{11} . Cependant eu égard à ce qui a été énoncé auparavant, seuls les modules élastiques des zones situées au bas des éprouvettes correspondent à des valeurs pertinentes et réalistes, tandis que celles du milieu et du haut conduisent peut-être à des valeurs de modules surestimées du fait de leurs déformations dissipées radialement. Les résultats obtenus au niveau de deux piliers de

matrice RTM 6 (l'un collé aux mors de compression, l'autre pas) et de deux autres piliers composites « tapis de VACNT-50 / RTM 6 » (l'un collé aux mors de compression, l'autre pas) sont résumés dans le tableau 5.5.

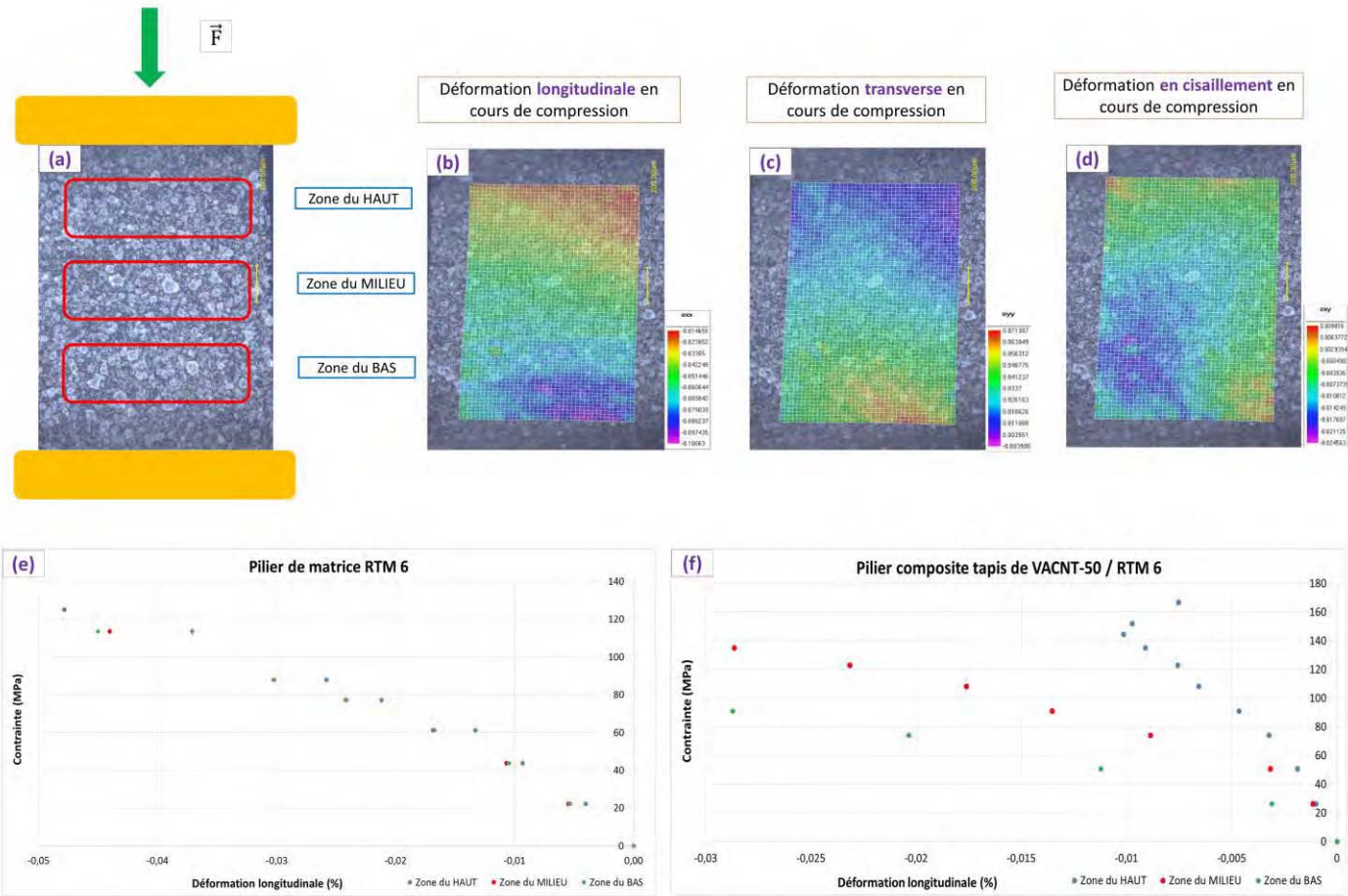


Figure 5.15 : (a) Mouchetis d’un mini-pilier composite (dimensions 2,0 x 1,0 x 1,0 mm) avec les trois zones d’intérêt sélectionnées par la corrélation d’images numérique ; (b) Déformation **longitudinale** au niveau d’un mini-pilier de matrice RTM 6 moucheté en compression ; (c) Déformation **transverse** au niveau d’un mini-pilier de matrice RTM 6 moucheté en compression ; (d) Déformation **en cisaillement** d’un mini-pilier de matrice RTM 6 moucheté en compression ; (e) Courbes contrainte / déformation longitudinale d’un mini-pilier de matrice RTM 6 pour les trois zones caractéristiques du haut, du milieu et du bas de l’éprouvette ; (f) Courbe contrainte / déformation longitudinale d’un mini-pilier de composite « tapis de VACNT-50 / RTM 6 » au niveau des trois zones caractéristiques du haut, du milieu et du bas de l’éprouvette.

Tableau 5.5 : modules élastiques longitudinaux moyens de compression déterminés par corrélation d’images numériques sur les trois zones d’intérêt H, M et B de chaque mini-pilier moucheté de matrice RTM 6 respectivement dépourvu et constitué de NTCs alignés (à hauteur d’une teneur volumique en NTCs voisine de 14,0 % en NTCs) soumis à des cycles de compression successifs.

| Type de mini-pilier | V _{NTC} (%) | Modules longitudinaux moyens déterminés au niveau des trois zones d’intérêt | | |
|---|----------------------|---|----------------|--------------|
| | | Zone du BAS | Zone du MILIEU | Zone du HAUT |
| RTM 6 n° 1 | 0 | 3,78 | 4,05 | 4,48 |
| RTM 6 n° 2 (collé aux mors) | 0 | 4,17 | 4,09 | 4,69 |
| Composite VACNT-50 / RTM 6 n°1 | 14,0 | 4,52 | 16,01 | 27,01 |
| Composite VACNT-50 / RTM 6 n°2 (collé aux mors) | 14,0 | 5,15 | 8,49 | 30,26 |

L’ensemble des valeurs de modules a été obtenu en prenant en compte les déformations (moyennées sur l’ensemble des pixels de la fenêtre de corrélation choisie) correspondant aux tout premiers cycles de compression

(entre 0,8 et 3,4 %), de façon à s'affranchir du mieux possible du phénomène de relâchement de contrainte et de la variation de section. Au vu des résultats obtenus, on constate que les modules élastiques approchés moyens des piliers de composite « VACNT-50 / RTM 6 » s'avèrent légèrement supérieurs aux modules des piliers de matrice RTM 6 au niveau de la zone située en bas de chaque éprouvette. Le gain relatif est ainsi d'environ 20 % pour les piliers non collés aux mors, et de 14 % pour les piliers collés aux mors. En revanche, le gain s'avère bien plus important lorsque l'on considère les zones du milieu, et plus encore pour les zones du haut où les valeurs dépassent 25 GPa.

Cette inhomogénéité en déformation suivant la zone considérée du pilier, qui se trouve exacerbée de manière importante avec l'ajout de NTCs alignés (cf. figures 5.15 (e) et (f)), n'est d'aucune façon liée au fait d'avoir systématiquement disposé les faces du dessus des éprouvettes composites (aux teneurs volumiques en NTCs et aux propriétés d'indentation surfaciques plus élevées que celles des faces du dessous) en contact avec le plateau de compression supérieur mobile. En effet il n'a pas été possible de pouvoir contrôler la localisation de chacune des faces de chaque mini-pilier étant donné leurs dimensions très faibles. Il s'agit par conséquent d'un phénomène intrinsèquement lié à l'essai de compression lui-même de façon minoritaire, et majoritairement causé par la présence des NTCs alignés.

Ainsi contrairement à quelques travaux tels que ceux de Garcia et al. ou Dassios et al., cette étude ne s'est pas focalisée sur la détermination d'un module élastique global au moyen de la déformation d'ensemble du mini-pilier [Garcia, 2006], [Garcia, 2007], [Dassios, 2012], mais plutôt sur différentes zones locales d'intérêt de façon à mettre en évidence la très grande inhomogénéité de déformation et le rôle rigidifiant des NTCs déjà démontré lors des essais de traction transverse.

5.4. Bilan sur les propriétés mécaniques des nanocomposites 1D « VACNT / époxy »

Les essais de nanoindentation ont permis de mettre en évidence que le caractère inhomogène établi au niveau des diamètres externes moyens des NTCs, de l'espace intertube, et de la teneur volumique en NTCs entre les faces du dessous et du dessus peut également générer une inhomogénéité forte des propriétés mécaniques de surface entre les deux faces des composites préparés. Cela est particulièrement vérifié dans le cas des composites « tapis de VACNT-50 / époxy » (quel que soit le type de VACNT-50, ceux obtenus sous argon ou sous argon/hydrogène) tandis que cette tendance est beaucoup moins perceptible au niveau des faces de composites « tapis de VACNT-25 / époxy ». Par ailleurs en termes de comparaison avec les propriétés des matrices époxy dépourvues de charges de taille nanométrique, les propriétés mécaniques de surface (dureté et module) s'avèrent surtout améliorées au niveau des faces du dessus des composites « VACNT-50 / époxy » (facteur compris entre deux et trois) tandis que le gain s'avère plus limité (inférieur à un facteur deux) pour les autres faces (faces du dessous des VACNT-50 / époxy, et faces du dessus et du dessous des VACNT-25 / époxy). De plus les propriétés des composites « NTCs-50 aléatoirement dispersés / RTM 6 » de même teneur volumique en NTCs que les composites « VACNT-25 / époxy » s'avèrent à la fois légèrement inférieures à celles de ces dernières et à peine supérieures à celles des systèmes époxy seuls. On peut supposer que la détermination des propriétés mécaniques surfaciques de composites « NTCs-25 aléatoirement répartis / RTM 6 » de fraction volumique équivalente (qu'il n'a pas été possible d'élaborer par manque de quantité de VACNT-25 disponible) aurait conduit exactement aux mêmes conclusions. La localisation dans le réacteur de croissance ou la taille des différents tapis de NTCs imprégnés ne semblent en revanche n'avoir aucun effet sur les propriétés mécaniques d'indentation des nanocomposites 1D si l'on se restreint à la zone centrale de croissance de largeur 30 mm. Par conséquent aucun effet d'échelle n'est réellement observé en termes de propriétés mécaniques au niveau des nanocomposites 1D « tapis de VACNT / époxy ».

Enfin les valeurs mécaniques mesurées au niveau des tranches des composites « VACNT / époxy » traduisent une amélioration significative des propriétés de surface au niveau des matériaux constitués de VACNT-50, tandis que ceux contenant des VACNT-25 possèdent des duretés et modules seulement très légèrement supérieures à celles des matrices. Au regard de l'ensemble des résultats, nous pouvons par conséquent conclure que la teneur volumique en NTCs, l'alignement de ceux-ci vis-à-vis de la direction sollicitée mécaniquement ainsi que la localisation de l'indentation par rapport à l'une ou l'autre face du tapis imprégné et poli-miroir sont les trois paramètres-clés permettant de moduler les propriétés mécaniques de surface des composites chargés en NTCs.

Concernant les caractérisations volumiques, les essais de traction statique dans la direction transverse à l'axe des NTCs ont abouti à établir une augmentation faible mais réelle du module élastique avec la fraction volumique en NTCs (gain relatif inférieur à 50 %) et simultanément une diminution de la déformation à la rupture (jusqu'à 35 %) avec cette même teneur (voir annexe 1). Ce caractère à la fois rigidifiant et fragilisant apporté par les NTCs à la matrice époxy est également mis en évidence par les caractérisations effectuées par ultrasons, lesquelles mettent clairement en évidence le rôle des NTCs alignés sur l'amélioration des modules transverses (suivant les axes $\vec{2}$ et $\vec{3}$) et surtout longitudinaux (module entre trois et quatre fois plus élevé que celui de la matrice) à l'axe principal des NTCs (suivant l'axe $\vec{1}$). Quant aux essais de compression statique sur quelques minipiliers constitués et dépourvus de NTCs alignés, ils ont permis de démontrer que les NTCs abaissent très fortement la déformation observée par rapport à celle des piliers de RTM 6 seule pour une même contrainte donnée sur un volume correspondant aux deux-tiers supérieurs de chaque éprouvette (lorsque le plateau supérieur est le plateau mobile). Cette inhomogénéité en déformation est donc renforcée par la présence des NTCs qui transfèrent en quelque sorte l'essentiel des déplacements imposés par le plateau sur les composantes longitudinales, transverses et de cisaillement de la zone inférieure du pilier en contact avec le plateau fixe. En termes de module élastique longitudinal (suivant l'axe $\vec{1}$), une augmentation graduelle est ainsi observée du bas vers le haut de l'éprouvette, ce qui rend très difficile une comparaison rigoureuse avec les propriétés mécaniques longitudinales obtenues par indentation surfacique ou par ultrasons selon la zone considérée.

Si l'on souhaite à présent estimer le module élastique longitudinal des tapis de NTCs secs, le chapitre 4 (section 4.3.2) a montré qu'il ne subsiste aucune porosité intertube au sein des composites, par conséquent il est possible de raisonner à partir d'une loi des mélanges idéale (connaissant le module élastique des composites, de la matrice seule ainsi que la teneur volumique en NTCs) afin de déterminer des ordres de grandeur suivant une démarche inverse à celle adoptée par certains auteurs tels que Garcia et al. qui partent du postulat que le module élastique des tapis de NTCs alignés est égal à 1,0 TPa [Garcia, 2007]. Au vu des valeurs de modules élastiques longitudinaux déterminées par ultrasons sur des composites 1D à matrice RTM 6, le tableau 5.4 montre que le module élastique moyen théorique des tapis de VACNT-25 et celui des tapis de VACNT-50 poreux s'avèrent étonnamment voisins et environ égaux à 100 GPa (ou 0,1 TPa) longitudinalement à l'axe des NTCs (soit un ordre de grandeur inférieur à celui mesuré expérimentalement au niveau de NTCs individuels dans la littérature, voir section 1.2.2). Adopter un raisonnement similaire est en revanche délicat suivant la composante transverse (à partir des propriétés établies par ultrasons ou en traction statique) ou dans le cas de déformations inhomogènes (à partir des propriétés déterminées par compression longitudinale). Les propriétés moyennes d'indentation surfacique (dureté et module) sont quant à elles exploitables avec ce raisonnement, mais elles conduisent logiquement à des valeurs très différentes selon que l'on raisonne au niveau des faces du dessous (12,6 et 21,7 GPa en module moyen longitudinal théorique pour des tapis respectifs de VACNT-50 et VACNT-25) ou des faces du dessus (41,3 et 39,4 GPa en module moyen longitudinal théorique pour des tapis respectifs de VACNT-50 et VACNT-25). En outre ce raisonnement a des limites certaines car non seulement il ne tient compte ni du degré d'alignement, ni de l'adhésion entre les NTCs et la matrice époxy, sans compter que ces valeurs moyennes sont estimées à partir des valeurs de teneurs volumiques moyennes en NTCs (déterminées au niveau des tapis secs au tableau 3.4). Celles-ci

s'avèrent respectivement supérieures à la teneur surfacique en NTCs des faces composites du dessous, et inférieures à celles des faces composites du dessus (du fait de l'élargissement progressif du diamètre externe de chaque NTC explicité précédemment aux chapitres 3 et 4).

Il est ainsi très délicat de comparer entre elles les différentes propriétés mécaniques obtenues résultant de mesures locales surfaciques (indentation), volumiques (essais de compression sur éprouvettes macroscopiques) et par ultrasons, même si tous les essais convergent très clairement sur le caractère rigidifiant des NTCs alignés vis-à-vis de la matrice RTM 6, et ce quelle que soit l'orientation considérée. Néanmoins il est communément admis que les modules élastiques établis par ultrasons sont entre 20 et 30 % plus élevés que ceux déterminés via des essais mécaniques statiques (sur des composites à matrice organique au sens large). La raison principale tient au fait que par la nature même de ces derniers où des variations géométriques irréversibles ont réellement lieu, la déformation considérée n'est jamais totalement élastique même lors des premières secondes de l'essai dans la zone justement appelée élastique. Dit autrement, il existe toujours une composante visco-élastique voire plastique qui ne traduit pas le caractère uniquement élastique du matériau. Par conséquent seule la méthode des ultrasons permet de discriminer les composantes purement élastiques des propriétés mécaniques globales relatives aux nanocomposites 1D.

Dans une optique d'homogénéisation voire même d'amélioration des propriétés mécaniques (de surface et en volume) des composites « tapis de NTCs alignés / époxy » et vu les gains mécaniques apportés par la présence de carbone désorganisé sur les faces composites du dessus, une perspective intéressante à explorer consisterait à combler l'espace intertube des tapis de NTCs alignés poreux avec une matrice carbone sur toute leur épaisseur :

- soit au moyen de techniques de dépôt ou d'infiltration chimique en phase vapeur (CVD-CVI) avec du carbone partiellement désorganisé de type pyrolytique (aussi appelé pyrocarbone (PyC)) qui comblerait une partie de l'espace intertube [Gong, 2004a] ;
- soit via des cycles successifs d'imprégnation-pyrolyse [Stein, 2013a], [Stein, 2013b], [Stein, 2014] au moyen de matrice époxy ou autres à fort taux de carbone (plus risqué en termes de tenue et de conservation de la géométrie plane initiale si les préformes densifiées font plusieurs centimètres de dimensions) ;

Une imprégnation finale par une matrice organique permettrait alors d'obtenir un composite constitué d'une teneur volumique en carbone au moins supérieure à 15-20 % avec du carbone pyrolytique disposé radialement autour de chaque NTCs du tapis qui viendrait apporter un renforcement non plus seulement au niveau de la zone du tapis ayant crû lors des premiers instants (correspondant à la plus éloignée du substrat de croissance), mais au sein de tout le volume du matériau densifié d'épaisseur millimétrique. Cette stratégie est d'autant plus pertinente qu'elle irait également dans le sens d'une amélioration des propriétés de conduction thermique des composites constitués de VACNT [Gong, 2004b].

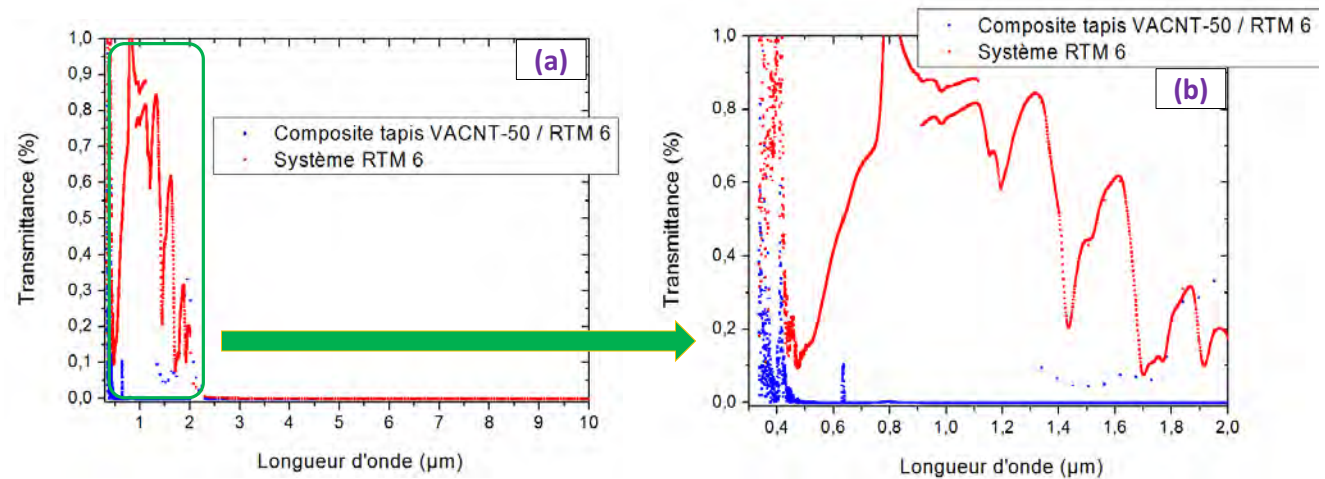
5.5. Propriétés optiques des nanocomposites 1D et de leurs constituants individuels

Préalablement à l'étude des propriétés thermiques des différents types de matériaux composites « tapis de NTCs alignés / époxy » élaborés ainsi que des constituants individuels de ceux-ci, les propriétés optiques et notamment l'émissivité ont été déterminés au moyen d'un spectromètre dans les domaines du proche et moyen infra-rouge, ainsi que du visible. En effet il est important de savoir si une contribution forte du faisceau incident est réfléchi, transmise ou absorbée et réémise lors des mesures de paramètres tels que la diffusivité ou la conductivité thermique. Il n'existe pas de règle ou de critère absolu, mais l'on considère en général que si le matériau caractérisé

est un corps gris (émissivité $\varepsilon \geq 0,90$), alors la majeure partie du signal est réémise et il n’y a pas besoin de déposer en surface une peinture conductrice émissive.

Des mesures de transmittance et de réflectance ont ainsi été respectivement réalisées sur les trois différents systèmes époxy employés, les tapis de VACNT-25 et VACNT-50 (en vue de dessus et de dessous) ainsi qu’au niveau des faces poli-miroir des différents composites élaborés à partir de ces tapis et différentes nuances

in



e

e

y)
te
ie
à
ec
le

En termes de réflectance (cf. figure 5.17), les systèmes époxy admettent des valeurs proches de zéro (maximum compris entre 0,05 et 0,10) dans le moyen infra-rouge (MIR) et beaucoup plus importantes dans le visible et le proche infra-rouge (PIR) (jusqu'à 0,40 – 0,50). Les tapis de NTCs alignés ainsi que les composites « tapis de NTCs alignés / époxy » adoptent une allure très proche, avec des valeurs de réflectance limitées dans le MIR (inférieures à 0,02 – 0,03 pour les premiers et à 0,05 – 0,06 pour les seconds) ainsi que dans le PIR-visible (réflectance inférieure à 0,04 - 0,05).

Les propriétés optiques déterminées permettent d'affirmer que si les systèmes époxy transmettent et réfléchissent la quasi-totalité du rayonnement incident, ce n'est pas du tout le cas des tapis de NTCs alignés et des composites à matrice époxy élaborés à partir de ceux-ci qui ne transmettent rien et réfléchissent une très faible partie du signal incident. Cela permet d'affirmer qu'ils possèdent des absorbances respectives d'au moins (au minimum) 0.95 et 0.90, c'est-à-dire qu'ils absorbent et ré-émettent la plus majeure partie du signal incident. Si l'on suppose alors que les lois de Kirchhoff sont applicables (équilibre thermique du matériau avec l'environnement à une température donnée), cela suffit à établir l'équivalence entre l'absorbance et l'émissivité des matériaux testés. Ainsi il a été démontré que les tapis de NTCs alignés ont un comportement de quasi-corps noir tandis que les nanocomposites 1D peuvent quant à eux être considérés comme des corps gris (caractère émissif pour les deux matériaux).

5.6. Chaleurs spécifiques des composites « NTCs / époxy » et de chacun de leurs constituants

5.6.1. Détermination du Cp des tapis de VACNT secs et des matrices époxy

Des mesures de capacités calorifiques massiques Cp ont été réalisées par DSC modulée sur les systèmes époxy, les tapis de NTCs alignés et les différents nanocomposites 1D en décaillant à une vitesse de chauffe de 2 °C/min. La composante réversible du Cp a en particulier été retenue afin d'obtenir des valeurs brutes à température ambiante ainsi que pour connaître les valeurs sur une gamme de température s'étendant de - 90 à + 200°C dans l'idée ultérieure d'accéder à la conductivité thermique des systèmes époxy, des NTCs alignés et des nanocomposites élaborés à partir de ces deux types de constituants. Connaissant en effet les valeurs de chaleur spécifique, de masse volumique et de diffusivité thermique d'un matériau à une température donnée, l'équation (Eq. 5-1) montre que le produit de ces trois paramètres conduit à la conductivité thermique de celui-ci.

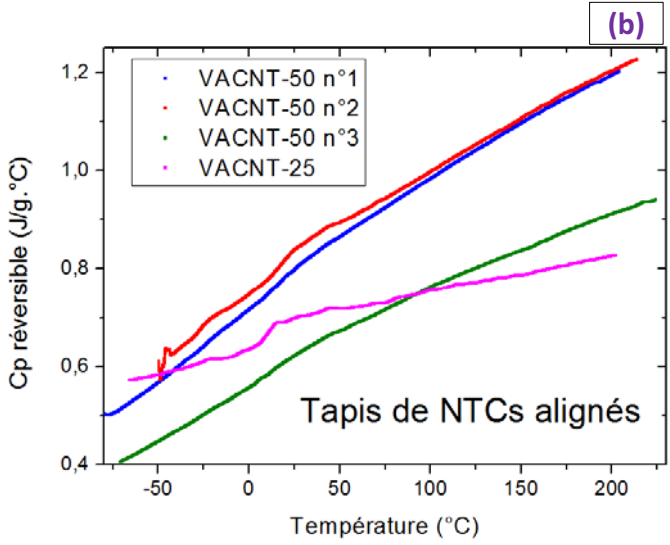
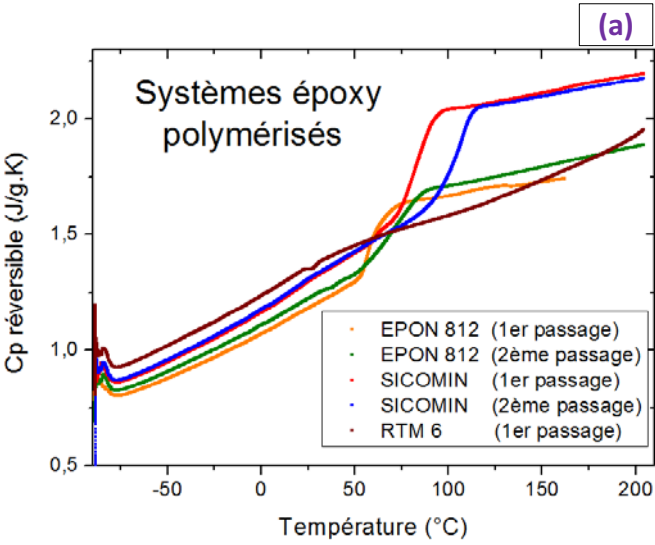
$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (\text{Eq. 5-1})$$

avec λ conductivité thermique (W/m.K), α diffusivité thermique (mm²/sec), ρ masse volumique (g/cm³), C_p chaleur spécifique (J/g.K)

La composante réversible de la chaleur spécifique est représentée sur la figure 5.18 pour les matrices époxy et les tapis de NTCs alignés secs. Le changement de pente brutal du Cp traduit la transition vitreuse, ce qui permet, de déterminer les températures de transition vitreuse pour les trois systèmes époxy (voir tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Valeurs de gamme de température de début de transition vitreuse (Tg) des différents systèmes époxy.

| Système époxy | Système EPON 812 (1 ^{er} balayage) | Système EPON 812 (2 ^{ème} balayage) | Système SICOMIN (1 ^{er} balayage) | Système SICOMIN (2 ^{ème} balayage) | Système RTM 6 (1 ^{er} balayage) |
|---------------|---|--|--|---|--|
| Tg (°C) | {52 – 53} | {55 – 56} | {71 – 72} | {88 – 89} | Pas de manifestation |



variables en dehors de leur transition vitreuse, ce qui est le cas à température ambiante. Les chaleurs spécifiques déterminées via ces deux méthodes s'avèrent plus ou moins proches, mais il est logique qu'un léger écart subsiste car les deux composantes n'ont pas exactement la même signification (la composante globale obtenue par Hot Disk résulte de la somme des contributions des composantes réversibles et irréversibles).

Tableau 5.7: Valeurs comparatives de la composante réversible de la chaleur spécifique mesurée par DSC modulée et de la chaleur spécifique totale déterminée par Hot Disk (pour les trois systèmes époxy).

| Matériau | Chaleur spécifique (J/g.K) | | |
|---|--------------------------------|----------|-------------------|
| | DSC modulée (valeurs moyennes) | Hot Disk | Ecart relatif (%) |
| Système EPON 812 à T= 20,0 °C | 1,158 | 1,210 | 4,35 |
| Système SICOMIN à T = 20,0 °C | 1,277 | 1,367 | 6,62 |
| Système RTM 6 à T = 20,0 °C | 1,339 | 1,236 | 8,33 |
| VACNT-50 à T = 25,0 °C (Ar à 850 °C) | 0,754 | | |
| VACNT-50 à T = 25,0 °C (Ar / H ₂ (10 % vol.) à 800 °C) | 0,693 | | |
| VACNT-25 à T = 25,0 °C | 0,701 | | |

Concernant à présent les NTCs alignés, la littérature reporte très peu de données sur la chaleur spécifique à température ambiante. En effet bien souvent la conductivité thermique des NTCs individuels est assimilée à celle du graphite (égale à 0.71 J/g.K [Akoshima, 2009] ou 0.7 J/g.K [Lin, 2012]), même si certains auteurs reportent des valeurs expérimentales légèrement plus faibles à température ambiante (0.47 J/g.K [Ivanov, 2006] and 0.60 W/m.K [Sihn, 2008]). Les valeurs obtenues pour les échantillons V1 et V2 (morceaux de tapis de VACNT-50 secs synthétisés sous argon à 850 °C), proches des valeurs théoriques du graphite à 25.0 °C, incitent à penser que passer d'une géométrie graphitique à une configuration de plans de graphène enroulés et « emboîtés » les uns dans les autres ne change pas fondamentalement la chaleur spécifique, la nature chimique des NTCs restant identique à celle du graphite. Cela semble confirmé par les valeurs expérimentales de chaleur spécifique réversibles des VACNT-50 et VACNT-25 (synthétisés sous argon/dihydrogène à 800 °C) qui s'avèrent encore plus proches de la valeur théorique du graphite (voisine de 0,70 J/g.K).

Si l'on raisonne maintenant sur la chaleur spécifique des tapis de NTCs alignés à une température donnée, de nombreux auteurs font l'hypothèse de considérer qu'elle peut être approximée à celle des NTCs individuels [Lin, 2012] en dépit d'une teneur volumique en vide généralement supérieure à 0,90. En réalité cela est exact si l'on applique la loi des mélanges (Eq. 5-2) :

$$C_p^{tapis} = (C_p^{NTC\ individuel}) \cdot W_{NTC} + C_p^{air} \cdot (1 - W_{NTC}) \quad (\text{Eq. 5-2})$$

avec : $C_p^{air} = 1,006 \text{ J/g.K}$ à température ambiante ; $C_p^{NTC\ individuel}$ la chaleur spécifique d'un nanotube de carbone à température ambiante, et W_{NTC} la fraction massique de NTC dans un tapis sec.

Cette démarche, clairement explicitée dans de rares travaux tels que ceux d'Ivanov et al. [Ivanov, 2006], permet d'établir une quasi-invariance de la chaleur spécifique (inférieure à un centième de J/g.K) étant donné que la teneur massique en NTC s'avère par nature proche de 1,0 au niveau d'un tapis poreux. Contrairement à certains travaux de la littérature supposant (à tort) une invariance de la chaleur spécifique des NTC avec la température, les futures valeurs de conductivité thermique des tapis de NTCs alignés secs estimées à partir la relation (Eq. 5-2) à une température donnée T requerront le C_p réversible exact tracé sur le graphe de la figure 5.18 (b) (entre -75 et 200°C).

5.6.2. Détermination du C_p des nanocomposites VACNT/époxy

Des mesures de C_p ont également été réalisées par DSC modulée sur les différents types de nanocomposites 1D constitués de tapis de VACNT-50 (synthétisés à la fois sous argon à 850 °C et sous Ar/H₂ (10 %vol.) à 800 °C) et de VACNT-25 préparés. De manière assez logique, des valeurs intermédiaires entre celles des tapis de VACNT et celle des systèmes époxy sont établies entre - 80 et 200 °C au niveau de la composante réversible du C_p des composites « tapis de NTCs alignés / époxy », comme en témoigne les trois graphes de la figure 5.19 relatifs à chacune des trois matrices respectives.

De plus afin de pouvoir estimer la chaleur spécifique de l'ensemble des nanocomposites 1D caractérisés sans avoir à effectuer de DSC modulée de manière systématique sur chacun d'entre eux, une loi des mélanges (supposant qu'aucune porosité ne subsiste au sein du composite) est proposée à partir des valeurs moyennes (Eq. 5-3) :

- de chaleurs spécifiques respectives des NTCs alignés (avec l'hypothèse C_p (VACNT-50) = C_p (VACNT-25) = C_p (graphite) = 0,713 J/g.K) et des systèmes époxy ;
- de teneur massique W_{NTC} en NTCs.

$$C_p^{compo} = C_p^{NTC} \cdot W_{NTC} + C_p^{EPOXY} \cdot (1 - W_{NTC}) \quad (\text{Eq. 5-3})$$

Avec : C_p^{compo} , C_p^{NTC} , C_p^{EPOXY} respectivement les C_p des composites constitués de tapis de VACNT, des NTC individualisés et de la matrice époxy. W_{NTC} respectivement la fraction volumique en NTC présent dans les composites VACNT/époxy

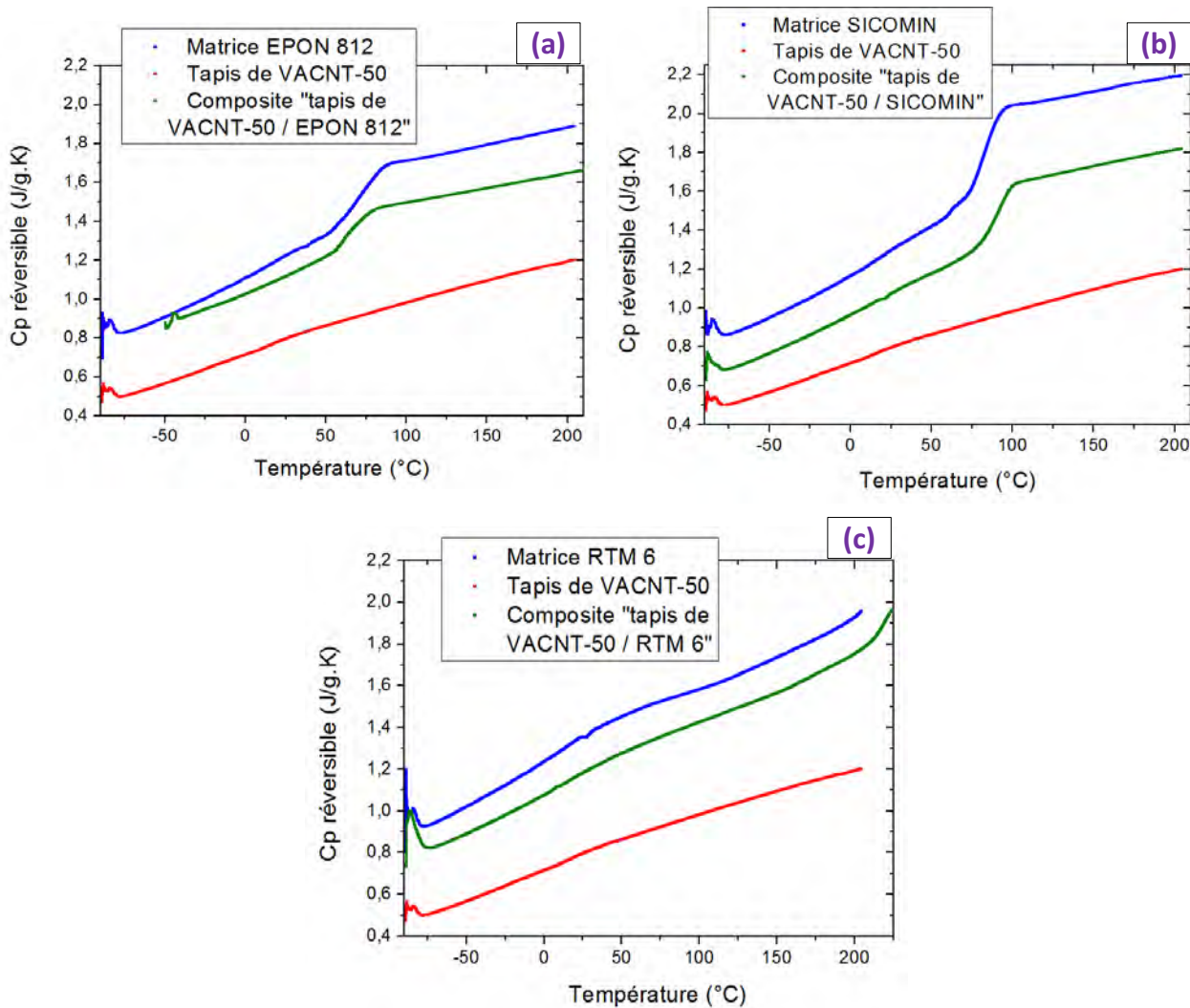
Les valeurs expérimentales moyennes de C_p réversibles mesurées par DSC modulée sur plusieurs échantillons sont comparées à deux valeurs de C_p globales calculées à partir de la relation (Eq. 5.3) dans le tableau 5.8. De façon plus précise, ces deux valeurs de chaleurs spécifiques en questions sont déterminées pour chaque type de composite d'une part à partir de la valeur de C_p global de la matrice époxy obtenue par mesure Hot Disk, et d'autre part à partir de la valeur de C_p total de cette même matrice époxy mesurée par DSC modulée (voir tableau 5.7); le C_p des NTCs reste quant à lui invariant tandis que les teneurs massique moyennes en NTC sont accessibles connaissant les masses volumiques des composites et de leurs constituants individuels ainsi que les teneur volumique moyennes en NTCs de chacun d'eux (déterminées au chapitre 3, voir tableau 3.4).

Tableau 5.8: Valeurs de chaleur spécifique mesurées par DSC modulée pour différents types de composites 1D "tapis de VACNT-50 / époxy" et "tapis de VACNT-25 / époxy" à température ambiante ($T = 25,0 \pm 0,5$ °C).

| Type de composite "tapis de VACNT-50 / époxy" | C_p (J/g.K) réversibles mesurées – Valeurs moyennes (DSC modulée) | C_p calculée (J/g.K) avec C_p (époxy Hot Disk) – (Eq. 5-3) | C_p calculée (J/g.K) avec C_p (époxy DSC modulée) – (Eq. 5-3) |
|---|---|---|--|
| VACNT-50 / EPON 812 | $1,132 \pm 0,061$ | 1,114 | 1,072 |
| VACNT-50 / SICOMIN | 1,077 | 1,218 | 1,148 |
| VACNT-50 / RTM 6 | $1,190 \pm 0,061$ | 1,113 | 1,193 |
| VACNT-25 / RTM 6 | $1,223 \pm 0,016$ | 1,205 | 1,301 |

Les résultats regroupés dans le tableau 5.8 montrent – si l'on observe la colonne des valeurs expérimentales – que la valeur moyenne du C_p réversible pour un type de VACNT donné dépend du type de matrice (EPON, SICOMIN ou RTM 6), mais aussi de la fraction massique/volumique en NTC du nanocomposite (le C_p des composites VACNT-25 / RTM 6 s'avère ainsi plus élevé que celui des composites VACNT-50 / RTM 6 du fait de la présence plus

importante de matrice époxy relativement à celle des NTC). Si on compare ensuite la colonne des Cp expérimentaux avec celle des Cp calculés, on constate que les prédictions sont relativement proches des valeurs expérimentales, et ceci quel que soit le couple tapis de VACNT / matrice époxy.



F
cc

s
nts
.

5. és

se

leu
la t
NT
n'c

: de
de
; de
ure
ure

émissive en graphite), tandis que l'épaisseur limitée ainsi que la rugosité relative de surface (induisant une variation relative en épaisseur) des tapis de VACNT n'ont pas permis de caractériser thermiquement ceux-ci par Hot Disk (l'hypothèse de la source plane transitoire se propageant dans un milieu infini et isotrope n'étant pas respectée).

Cette section va dans un premier temps se focaliser sur la détermination des valeurs de diffusivité et de conductivité thermique des différents systèmes époxy et tapis de NTCs alignés.

5.7.1. Diffusivité et conductivité thermiques des matrices époxy

Le Hot Disk a cette particularité de déterminer à la fois la diffusivité et la conductivité thermique d'un matériau donné (isotrope ou orthotrope) de façon indépendante et en une seule et même mesure (voir chapitre 2). Le tableau 5.10 présente les valeurs moyennes de diffusivité et de conductivité thermique des trois systèmes époxy déterminées par Hot Disk à température ambiante. Ces propriétés s'avèrent proches les unes des autres. Les valeurs expérimentales faibles témoignent du caractère isolant des matrices.

Tableau 5.10 : valeurs moyennes de diffusivité et de conductivité thermique des trois systèmes époxy employés en tant que matrice d'enrobage des tapis de NTCs alignés (mesures au Hot Disk).

| Système époxy | EPON 812 | SICOMIN | RTM 6 |
|---|----------|---------|-------|
| Diffusivité thermique α (mm ² /sec) à T= 25,0 °C | 0,123 | 0,139 | 0,164 |
| Conductivité thermique λ (W/m.K) à T = 25,0 °C | 0,193 | 0,218 | 0,230 |

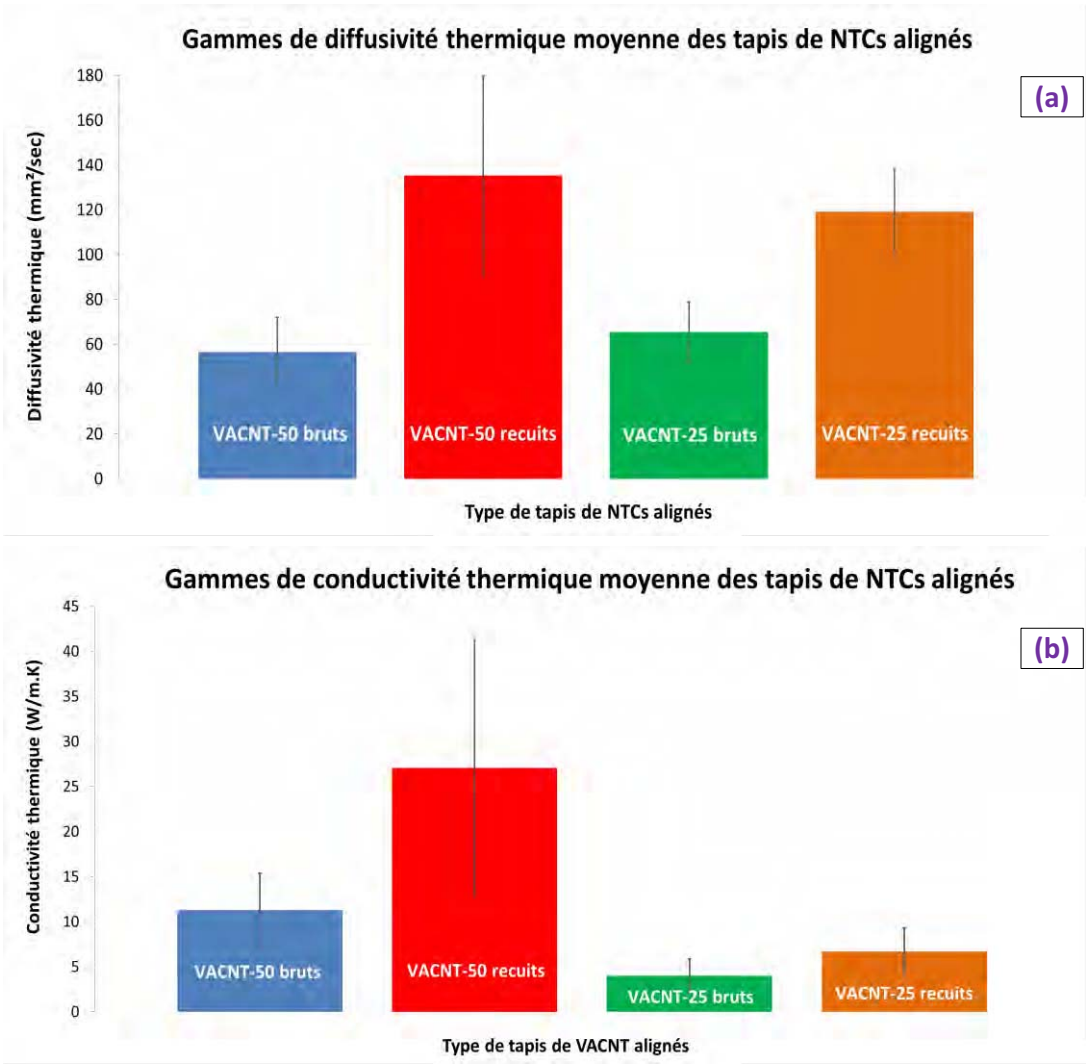
5.7.2 Diffusivité et conductivité thermiques longitudinales des tapis secs de VACNT-25 et VACNT-50 (à température ambiante)

Le même travail a également été effectué par flash LASER à température ambiante (à 25,5 ± 0,5 °C) sur des échantillons de tapis de NTCs alignés secs dans différents états :

- VACNT-50 bruts ;
- VACNT-50 recuits ;
- VACNT-25 bruts ;
- VACNT-25 recuits.

Pour chacun des quatre types de tapis de NTCs alignés, entre cinq et sept tapis issus à la fois de synthèses de durées (et donc d'épaisseurs) différentes ainsi que de positions variables au sein de la zone de croissance ont été caractérisés dans l'optique d'avoir une représentativité la plus étendue possible. Connaissant les masses volumiques des tapis secs ainsi que la valeur de Cp des NTC constituant ceux-ci, les mesures de diffusivité thermiques sont introduites dans la relation (Eq. 5-1) pour déterminer les valeurs des conductivités thermiques λ . Les histogrammes de la figure 5.20 représentent les valeurs moyennes de diffusivité et de conductivité thermique des quatre types de tapis de NTCs alignés précédemment explicités à température ambiante (25,0 ± 0,5 °C) avec leurs écart-types respectifs.

Les valeurs déterminées correspondent ici réellement aux conductivités thermiques des différentes familles de tapis de NTCs alignés contrairement aux résultats de nombreux auteurs de la littérature qui les surestiment en assimilant la masse volumique moyenne d'un NTC du tapis à la masse volumique réelle du tapis poreux dans la relation (Eq. 5-1). La distinction claire et rigoureuse entre les conductivités thermiques estimées à partir de la masse volumique moyenne des NTC individuel et de celle des tapis de NTC est le fait d'une minorité d'auteurs ([Ivanov, 2006], [Xie, 2007], [Akoshima, 2009], [Lin, 2012]) qui établissent de façon logique des valeurs faibles (quelques W/m.K) pour les tapis secs de VACNT comparées à celles la littérature qui reporte des valeurs de conductivité thermique surévaluées de l'ordre de plusieurs dizaines à centaines de W/m.K.



Figure

gnés à

CNT

ACNT-

recuit

orsque

leurs

25 et V
(respec
la struc

reportées au niveau de NTCs individuels de longueur souvent bien inférieure au millimètre (quelques milliers de mm²/sec, voir chapitre 1, section 1.2.3). Toutefois, elles sont en accord et même situées dans la moyenne haute comparée à celles typiquement mesurées dans la littérature sur des tapis secs de NTCs alignés, et ce quelle que soit la méthode employée (avec ou sans contact, voir tableau 1.2). Les valeurs moyennes longitudinales de conductivité thermiques qui en découlent (cf. relation (Eq. 5-1)) pour les tapis de VACNT-25 et VACNT-50 à l'état brut (respectivement égales à 11.3 ± 4.1 W/m.K et 4.0 ± 1.87 W/m.K) et à l'état recuit (respectivement égales à 27.0 ± 14.2 W/m.K et 6.7 ± 2.6 W/m.K) sont quant à elles assez conformes à celles établies dans la littérature (voir tableau 1.2) et s'avèrent assez différentes entre VACNT-25 et VACNT-50 pour un état cristallin identique.

Le premier point remarquable se rapporte au traitement thermique (ou recuit) qui permet d'améliorer de manière significative la diffusivité et la conductivité thermique des tapis de VACNT-25 et de VACNT-50. Les facteurs multiplicatifs respectifs sont de 2,39 et 1,82 pour les VACNT-50 et VACNT-25 entre l'état brut et l'état recuit pour

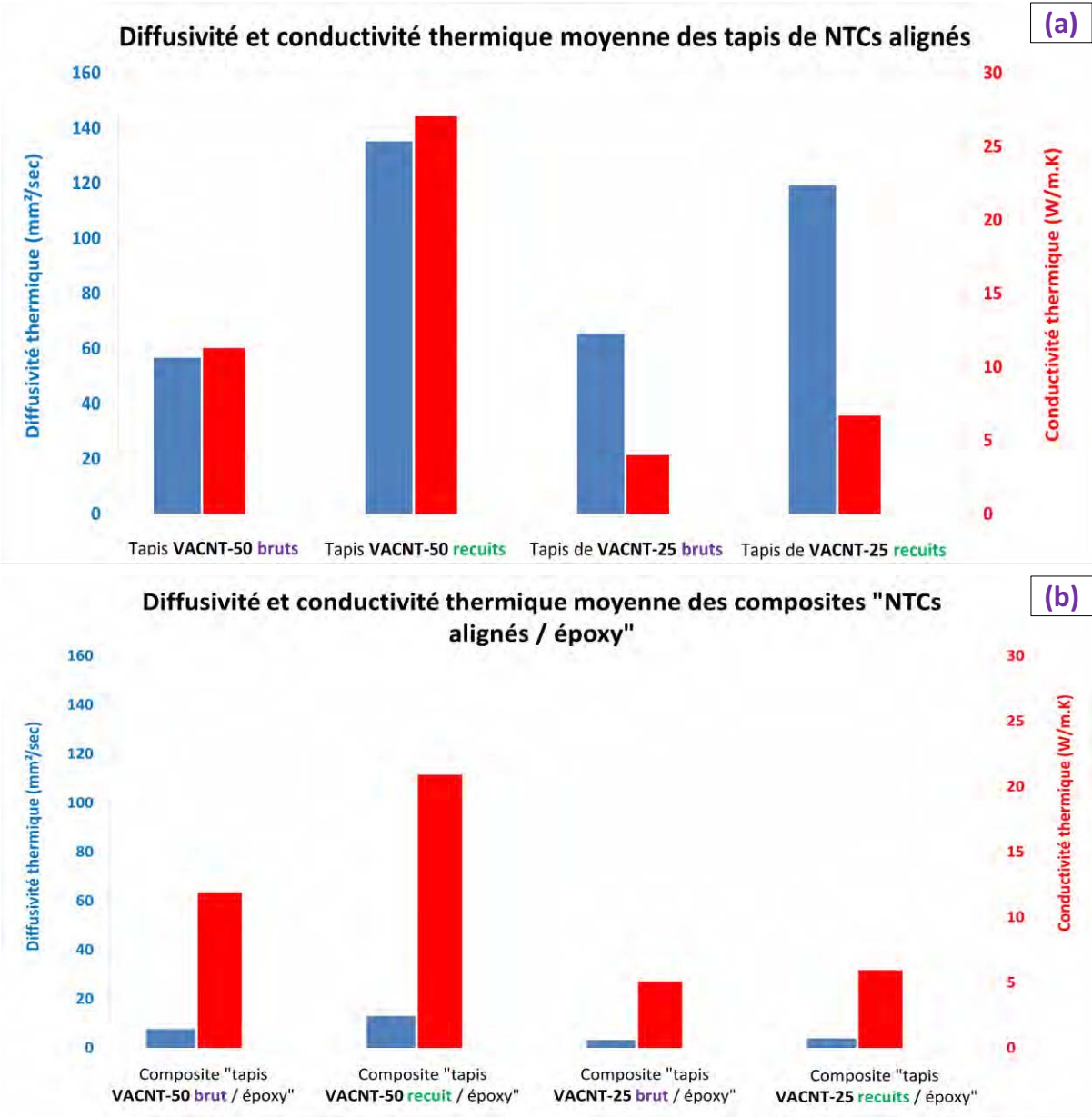
la diffusivité thermique. Pour la conductivité thermique ces mêmes facteurs sont respectivement de 2,40 et de 1,67 pour les VACNT-50 et des VACNT-25 entre l'état recuit et l'état brut, malgré une dispersion des valeurs relativement importante. Le gain respectif pour les tapis de VACNT-25 et VACNT-50 est ainsi quasiment identique pour la diffusivité et la conductivité thermique, ce qui est plutôt logique étant donné la relation linéaire existant entre ces deux paramètres thermiques (l'état structural des NTCs n'a en effet aucune influence sur les masses volumiques et les chaleurs spécifiques). Pour autant quelle que soit leur structure cristalline, les tapis de VACNT-25 et VACNT-50 possèdent des masses volumiques et des fractions volumiques en NTCs très différentes (nettement plus élevées pour les VACNT-50 que pour les VACNT-25, voir tableau 3.4). Les chaleurs spécifiques sont quant à elles supposées inchangées et indépendantes du diamètre externe des nanotubes, c'est-à-dire du nombre moyen de feuillets constituant les NTCs. Il est donc démontré que la structure cristalline permet de jouer un rôle positif sur l'amélioration des composantes longitudinales des valeurs de diffusivité et de conductivité thermique des tapis considérés, avec un effet légèrement plus prononcé pour les tapis possédant une teneur volumique en NTC conséquente.

Le deuxième point remarquable fait référence à l'effet éventuel de la teneur volumique en NTCs sur l'amélioration de la diffusivité et la conductivité thermique des tapis de VACNT-25 et de VACNT-50. Si à l'état brut les tapis de VACNT-25 possèdent une diffusivité thermique moyenne égale, voire même légèrement supérieure à celle des tapis de VACNT-50 (rapport de 0,86 entre la diffusivité thermique moyenne des VACNT-50 et celle des VACNT-25 à l'état brut), le traitement thermique permet d'inverser la tendance et d'obtenir des valeurs moyennes légèrement supérieures pour les VACNT-50 (rapport de 1,14 entre la diffusivité thermique moyenne des VACNT-50 et celle des VACNT-25 à l'état recuit). Pour autant il est difficile de voir un effet réellement tangible de la teneur volumique en NTCs sur la diffusivité thermique des tapis, et ce quel que soit l'état structural considéré. En revanche cet effet s'avère clairement établi dans le cas de la conductivité thermique: en effet, le ratio entre la conductivité thermique longitudinale moyenne des VACNT-50 et des VACNT-25 à l'état brut (2,82) et à l'état recuit (4,04) s'avère très supérieur à 1.0, ce qui tendrait conclure à première vue que plus la teneur volumique en NTC est importante, meilleure est la conductivité thermique longitudinale. Par ailleurs ce ratio s'avère plus élevé à l'état recuit qu'à l'état brut contrairement à ceux très voisins obtenus entre les diffusivités thermiques de ces mêmes tapis. La structure cristalline jouerait ainsi un rôle plus important sur ce rapport que sur le même rapport appliqué aux diffusivités thermiques des VACNT-50 et des VACNT-25.

En réalité, la différence importante de masse volumique entre tapis de VACNT-50 et de VACNT-25 (cf. tableau 3.4) est la cause principale de cette augmentation de rapport car à partir de diffusivités thermiques et de chaleurs spécifiques très voisines, il est logique que la conductivité thermique des tapis de VACNT-50 (déterminée à partir de l'équation (Eq. 5-1)) soit beaucoup plus élevée que celle des tapis de VACNT-25 (pour un même état de la structure cristalline, brut ou recuit). La légère différence de ratio établie entre les états bruts et recuits pour la diffusivité thermique est ainsi fortement accentuée lorsque l'on considère la conductivité thermique. Cela ne signifie pas qu'il n'existe absolument aucun effet de la teneur volumique en NTCs (ou de la teneur surfacique correspondant à l'espace occupé par l'extrémité de l'ensemble des NTCs par rapport au système époxy les enrobant) et/ou du diamètre externe moyen (c'est-à-dire du nombre de parois de graphène constituant les NTCs du tapis) des NTCs qui serait favorable à la conduction thermique longitudinale au sein des tapis de NTCs alignés collectivement ; néanmoins quand bien même cela serait le cas, on peut les considérer comme négligeables par rapport à ceux (prépondérants et indépendants) de la structure cristalline des NTCs et de la masse volumique moyenne des tapis VACNT-25 et VACNT-50.

Un ultime paramètre susceptible d'avoir une influence majeure sur la diffusion et/ou la conduction thermique est le nombre de NTCs par unité de surface. Le chapitre 3 a clairement montré que cette densité surfacique en nombre de NTCs est quasiment identique pour les tapis VACNT-50 et VACNT-25 (quelle que soit l'état de la structure cristalline en question), ce qui ne permet pas vraiment de conclure. Néanmoins la figure 5.20,

montrant une quasi-invariance des valeurs de diffusivité thermique des tapis de VACNT-25 et de VACNT-50 pour un état donné de la structure cristalline des VACNT (brut ou recuit), peut soulever l’hypothèse selon laquelle la diffusivité thermique longitudinale au sein des tapis de VACNT secs pourrait également être gouvernée par la densité en nombre de NTCs par unité de surface. Démontrer et quantifier cet effet serait une piste intéressante pour la suite car la littérature a surtout étudié cet effet sur les propriétés mécaniques d’indentation et non sur les



Fig

faces des échantillons des quatre types de tapis de NTC alignés préparés, même s'il a été mentionné au chapitre 3 et

4 qu'il existe une différence relativement importante entre les faces dites « du haut » et celles « du bas » (en particulier le fait d'avoir une surface occupée par les NTCs beaucoup plus importante sur la face du dessus que sur celle du dessous du fait du dépôt graduel d'une couche de carbone amorphe autour de chaque NTC sur la moitié supérieure des tapis), quasiment aucune différence n'est détectée quelle que soit la face éclairée en face avant (inférieure à 1-2 % en valeur absolue, avec des diffusivités thermiques pouvant être légèrement plus élevées aussi bien en face du dessus qu'en face du dessous). Pour autant cela ne signifie pas que le résultat serait le même si la méthode employée induisait un contact, comme l'illustre certains travaux comme ceux de Gao et al. qui mesurent une résistance thermique de contact plus élevée d'un ordre de grandeur sur la face du bas du tapis (délaminée de son substrat de croissance) qu'au niveau de celle du haut du fait d'un enchevêtrement plus important [Gao, 2013].

L'histogramme à deux colonnes de la figure 5.21 (a) superposant les valeurs moyennes des diffusivité et de conductivité thermiques (sans leurs écart-types respectifs) permet enfin de mieux comparer les tendances entre ces deux paramètres pour chacun des tapis de NTCs considérés. Chacun des deux axes des ordonnées possède volontairement la même échelle sur chacun des deux graphes afin de pouvoir comparer les propriétés thermiques des tapis de NTCs alignés secs et imprégnés et des composites à matrice époxy constitués de tapis de NTCs alignés (voir section ultérieure 5.8.1).

Par ailleurs, les histogrammes représentant les valeurs moyennes de résistance thermique pour chacun des quatre lots de tapis de VACNT secs sont représentés à l'annexe 15 et montrent de façon logique une allure inverse à ceux correspondant à la diffusivité et à la conductivité thermique de ces mêmes tapis.

5.7.3. Propriétés thermiques longitudinales des NTCs individuels constituant les tapis de NTCs alignés (à température ambiante)

Maintenant que les tapis de NTCs alignés secs ont été complètement caractérisés, le raisonnement va porter sur les propriétés thermiques des NTCs individuels constituant les tapis à température ambiante ($25,0 \pm 0,5$ °C). Si une loi des mélanges est appliquée à la diffusivité et à la conductivité thermique sur chaque type de tapis de NTCs alignés en faisant l'hypothèse que chacun des NTC du tapis conduit la chaleur de la même manière avec notamment une vitesse de transport de phonons homogène, il est alors possible d'estimer une valeur moyenne de la diffusivité thermique d'un NTC-50 (aux états brut et recuit) et d'un NTC-25 (aux états brut et recuit) représentatif d'après la relation (Eq. 5-4) effective dans la direction longitudinale d'un échantillon orthotrope.

$$\alpha_{VACNT}^{sec} = \alpha_{NTC}^{individuel} \cdot V_{NTC} + \alpha_{air} \cdot (1 - V_{NTC}) \quad (\text{Eq. 5-4})$$

Avec: α_{VACNT}^{sec} , diffusivité thermique longitudinale du tapis de NTC sec (VACNT, sec) ; $\alpha_{NTC}^{individuel}$, diffusivité thermique longitudinale d'un NTC individualisé du tapis ; α_{air} , diffusivité de l'air à 300 K (= $22,2 \text{ mm}^2/\text{sec}$) et V_{NTC} , fraction volumique de NTC dans le tapis sec.

La relation (Eq. 5-4) requiert également deux hypothèses supplémentaires. La première, difficile à vérifier, suppose qu'il y a le même nombre de contacts inter-nanotubes entre les VACNT-50 et les VACNT-25 constituant chacun des deux types de tapis. Etant donné que la densité surfacique en nombre de NTCs est similaire pour les deux types de tapis de NTCs alignés comportant des diamètres externes en NTCs différents, l'espace inter-tube s'avère plus important pour les VACNT-25 que pour les VACNT-50, si bien qu'à première vue il serait logique de penser que le nombre de contacts inter-tubes est plus élevé pour les tapis de VACNT-50 que ceux des tapis de VACNT-25. Cependant, davantage d'espace peut également signifier un degré de liberté plus important pour les VACNT-25 qui pourraient onduler plus facilement autour de leur axe d'alignement idéal (déviations par rapport à la direction normale au plan du substrat sur lequel les NTCs ont crû), induisant un nombre de contacts plus important

avec d'autres tubes par rapport au cas où l'ensemble des NTCs du tapis auraient un très bon degré d'alignement (c'est-à-dire un degré d'orientation proche de zéro). En réalité les seules micrographies de MEB-FEG prises au niveau des faces poli-miroir et de la tranche ne sont pas suffisantes pour conclure car les deux phénomènes semblent se produire de façon simultanée entre les VACNT-50 et VACNT-25. En outre le fait pour les VACNT-25 d'être constitués d'un nombre de feuillets à peu près deux fois moins important que celui des VACNT-50 leur confère une aptitude à la flexion plus importante, même si d'autres phénomènes pas encore véritablement compris à l'heure actuelle interviennent de façon certaine (notamment le phénomène de gêne stérique mutuelle entre NTCs qui serait à l'origine de leur orientation anisotrope dans une direction privilégiée au cours de la croissance).

La seconde hypothèse suppose d'une part que presque aucun NTC non verticalement aligné ne "traverse" latéralement la majeure partie des NTCs alignés, et d'autre part que les inévitables contacts NTC verticaux-NTC verticaux ayant lieu sur une longueur de l'ordre d'au moins 1,0 millimètre ne génèrent pas de résistances thermiques trop importantes.

Les propriétés moyennes théoriques de diffusivité thermique des NTCs individuels constituant les tapis, correspondant en réalité à des valeurs sous-estimées par rapport à celles d'un tapis sec constitué de NTCs parfaitement alignés ne se trouvant jamais en contact les uns avec les autres sur toute l'épaisseur des VACNT, sont résumées dans le tableau 5.11. Les conductivités thermiques des NTCs individuels sont directement déduites de ces valeurs de diffusivité thermique en appliquant la relation (Eq. 5-1) :

Tableau 5.11: Diffusivités et conductivités thermiques longitudinales moyennes à température ambiante ($25,0 \pm 0,5$ °C) déterminées pour les quatre types de NTCs individuels constituant les tapis secs de NTCs alignés, respectivement obtenues à partir de la loi des mélanges (Eq. 5-4) et de la relation (Eq. 5-1).

| Type de VACNT individuel | Diffusivité thermique longitudinale α (mm^2/sec) (Eq. 5-4) | Conductivité thermique longitudinale moyenne λ (W/m.sec) (Eq. 5-1) |
|--------------------------|---|---|
| VACNT-50 bruts | 274,29 | 391,84 |
| VACNT-50 recuits | 850,64 | 1 215,19 |
| VACNT-25 bruts | 1 202,82 | 1 637,97 |
| VACNT-25 recuits | 2 667,77 | 3 632,89 |

Les valeurs de diffusivité thermique longitudinale théoriques des différents NTCs individuels s'étendent de 274 à 2 668 mm^2/sec avec α (NTC-50 brut) < α (NTC-50 recuit) < α (NTC-25 brut) < α (NTC-25 recuit), tandis que celles de conductivité thermique longitudinale théoriques vont de 392 à 3 633 W/m.K (avec les mêmes tendances relatives pour les quatre types de tapis distincts). Une conclusion immédiate consiste à en déduire que plus le nombre de feuillets constituant les NTCs est important (voir tableau 3.3), plus la diffusivité/conductivité thermique de NTCs individuels s'avère élevée dans un état cristallin donné de la structure (respectivement soit brut, soit recuit). Ces tendances sont confirmées par certains travaux tels que ceux de Bagchi et al. qui établissent qu'un diamètre externe faible induit une diffusion inter-feuillets des phonons plus faible, donc une résistance thermique plus faible et par conséquent (de manière indirecte) une diffusivité thermique plus élevée [Bagchi, 2006]. De plus, l'étude couplée Raman-MET à haute résolution montrant la présence de carbone amorphe ainsi que celle de défauts structuraux sur les NTCs bruts permet d'expliquer pourquoi les NTCs recuits diffusent a priori bien mieux que les NTCs bruts (à nombre de feuillets équivalent).

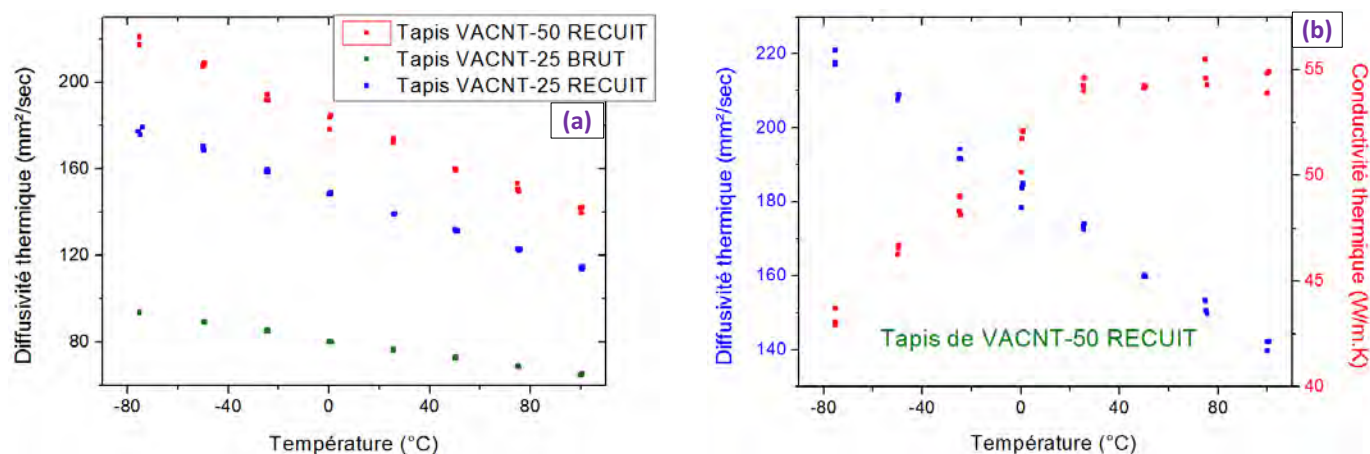
Indépendamment de cela, on constate que le recuit améliore de manière moins efficace la conductivité thermique au sein des feuillets constituant les NTCs des tapis de VACNT-25 (ratio de 2,22 entre diffusivité/conductivité thermique à l'état recuit et à l'état brut) qu'au sein de ceux des tapis de VACNT-50 (ratio de 3,10 établi entre diffusivité/conductivité thermique à l'état recuit et à l'état brut). Cela n'est pas surprenant car conformément à ce qui a été expliqué et démontré au chapitre 3 par MEB-FEG, spectroscopie Raman et MET à haute résolution, les VACNT-50 possèdent un nombre de défauts structuraux bien plus élevé ainsi qu'une

contribution plus importante du carbone amorphe (voir les rapports d'intensité respectifs des pics des bandes caractéristiques ID/IG et ID3/IG) que ceux et celle des VACNT-25. Par ailleurs pour un état donné de la structure cristalline, on constate que le rapport existant entre la diffusivité longitudinale (respectivement la conductivité thermique longitudinale) des VACNT-25 et celle de VACNT-50 s'avère plus élevé à l'état brut (4,39 pour la diffusivité, et 4,18 pour la conductivité) qu'à l'état recuit (3,14 pour la diffusivité et 2,99 pour la conductivité) ; il s'agit du contraire de ce qui a été mis en évidence au niveau des tapis de VACNT.

Les tendances précédemment mises en évidence au niveau des tapis secs pour les diffusivités et conductivités thermiques longitudinales théoriques des NTCs individuels constituant ces mêmes tapis restent vérifiées dans le cas de la structure cristalline (les NTCs recuits apparaissent plus conducteurs que les bruts à nombre de feuillets équivalent), mais en revanche inversées concernant le nombre moyen de feuillets (les NTCs de faible diamètre et donc de masse volumique plus limitée s'avèrent moins conducteurs que ceux de plus grand diamètre à structure cristalline équivalente). En outre, les valeurs absolues moyennes établies au niveau des quatre différents types de VACNT démontrent une amélioration respective d'un et de deux ordres de grandeur lorsque l'on passe des diffusivités et conductivités thermiques longitudinales d'un tapis poreux rempli d'air à celles d'un NTC entouré d'air représentatif de ce même tapis (à savoir quelques centaines à milliers de mm^2/sec et de W/m.K). Ces propriétés longitudinales mesurées s'avèrent conformes aux valeurs (expérimentales et théoriques) reportées dans la littérature sur des NTC individuels à l'état brut ou ayant subi un traitement thermique (voir chapitre 1, section 1.2.3.). Néanmoins il faut bien garder à l'esprit que ces valeurs ne tiennent compte ni du degré d'alignement des NTCs ni du nombre moyen de contacts intertube, par conséquent il s'agit de résultats moyens approximatifs (probablement inférieurs à ceux d'un NTC complètement isolé) qu'il faut avant tout considérer d'un point de vue comparatif les uns par rapport aux autres.

5.7.4. Effet de la température et des caractéristiques des tapis de NTCs alignés sur la diffusivité et la conductivité thermique longitudinale

Une étude en température a également été menée sur la diffusivité et la conductivité thermique longitudinale des tapis VACNT secs. La figure 5.22 (a) illustre l'évolution de la diffusivité thermique de tapis de



La figure 5.22 permet de dégager une tendance claire quant à l'effet de la température: plus celle-ci est élevée, plus la diffusivité thermique des tapis de NTCs alignés diminue de manière linéaire avec elle. A une température donnée, les valeurs s'avèrent par ailleurs légèrement plus élevées pour les tapis de VACNT-50 à l'état recuit que pour les tapis de VACNT-25 à l'état recuit, elles-même très largement supérieures à celles des tapis de VACNT-25 à l'état brut. En revanche la vitesse de diminution s'avère plus de deux fois plus rapide pour les deux échantillons recuits que pour l'échantillon brut si l'on effectue une régression linéaire en extrayant la pente de la droite résultante. Le second graphe (relatif à un tapis de VACNT-50 à l'état recuit) démontre que l'évolution de la conductivité thermique avec la température est inverse à celle de la diffusivité thermique puisqu'elle augmente de manière linéaire de -75,0 jusqu'à 25,0 °C, température à partir de laquelle elle se stabilise suivant un palier. Etant donné que la masse volumique des tapis de NTCs alignés est supposée inchangée sur la gamme de température employée, cela signifie que l'augmentation linéaire de la chaleur spécifique avec la température est plus rapide que la diminution (également linéaire) de la diffusivité thermique avec celle-ci (voir équation (Eq. 5-1)). La même allure croissante avec la température est établie pour la conductivité thermique longitudinale des tapis de VACNT-50 à l'état brut (avec des valeurs absolues plus limitées qu'à l'état recuit à une température donnée), en revanche une quasi invariance de celle-ci est observée avec la température pour les tapis de VACNT-25, aussi bien à l'état brut que recuit (résultats non présentés dans le manuscrit). Cela signifie que la masse volumique plus faible des VACNT-25 couplé à l'effet décroissant de la diffusivité thermique ainsi qu'à l'augmentation de la chaleur spécifique (avec la température) s'annulent mutuellement pour conduire à des conductivités thermiques longitudinales quasi-constantes quelle que soit la température appliquée (dans le cas des tapis de VACNT-25).

Ainsi si l'on se réfère au chapitre 1 et aux différences d'allure venant d'être énoncées entre tapis de VACNT-50 et de VACNT-25, il n'y a pas de consensus clair sur les tendances adoptées par la diffusivité et la conductivité thermique des tapis secs de NTCs alignés vis-à-vis de la température dans la bibliographie. Cependant une majorité de publications (mettant en oeuvre des techniques de mesure différentes) reportent une augmentation de ces deux paramètres avec la température lorsque l'amplitude est limitée et assez proche de la température ambiante.

Pour le tapis de VACNT-50 à l'état recuit de la figure 5.22 (b), une diffusivité thermique maximale d'environ 220 mm²/sec est mesurée à -75,0 °C tandis qu'une valeur-plateau d'environ 55 W/m.K est atteinte entre la température ambiante (25,0 °C) et 100 °C (sous air ambiant). Au regard de la littérature, ces valeurs peuvent être considérées comme étant situées dans la moyenne, voire même parmi les meilleures reportées jusqu'à maintenant si l'on ne considère pas celles (majoritaires) qui assimilent la masse volumique moyenne des NTCs individuels à celle des tapis de NTCs alignés poreux (celle-ci étant au moins dix fois plus faible que les premières citées dans notre cas) pour déterminer la conductivité thermique des tapis de VACNT.

En termes de comparaison avec des études effectuées au niveau de fibres de carbone de différentes natures dans une gamme de température élevée (entre 450 et 1 600 °C), les travaux de C. Pradère témoignent d'une disparité importante de tendance suivant les fibres de carbone au niveau desquelles il estime la composante longitudinale des diffusivités et conductivités thermiques. Ainsi certaines fibres de carbone voient leur conductivité thermique longitudinale $\lambda_{//}$ augmenter avec la température de façon monotone croissante, d'autres à l'inverse voient leur $\lambda_{//}$ diminuer, rester constante ou encore varier brusquement en l'espace de quelques dizaines de degrés Celsius [Pradère, 2004]. Par ailleurs, en plus de la gamme de température différente vient s'ajouter le fait que la structure cristalline en unités structurales de base des fibres de carbone s'avère moins organisée et constituée d'un nombre de défauts nettement plus important que celle des NTCs de carbone (constituée de feuillets graphitiques). Ainsi s'il est ainsi difficile de prévoir a priori l'effet de la température sur la diffusivité et la conductivité thermique de fibres de carbone de diamètres micrométriques, cela l'est tout autant pour ce qui concerne des nanotubes de carbone.

Une différence importante (et pour pour l'heure inexpliquée) est par ailleurs constatée entre les propriétés thermiques des FC employées par C. Pradère et celles qui ont été déterminées dans ce travail de thèse au niveau

des tapis de NTCs alignés (voir figure 5.22): les diffusivités et conductivités thermiques adoptent une allure similaire avec la température dans le cas des FC, ce qui n'est pas du tout le cas avec les tapis de VACNT (ou les NTCs individuels de ces mêmes tapis) qui voient leur diffusivité thermique diminuer linéairement et au contraire leur conductivité thermique augmenter avec la température. En revanche, l'effet de traitements thermiques à des températures respectives de 1 600 et 2 000 °C conduit à des valeurs de diffusivité et conductivité thermique longitudinales entre deux et trois fois plus importantes à l'état recuit qu'à l'état brut (à une température donnée) quelles que soient les fibres de carbone en question ou la température considérée [Pradère, 2004], suivant en cela les tendances établies au niveau des tapis de VACNT-25 ou de VACNT-50 (voir figure 5.22 (a)).

De plus, les échantillons ont été choisis de façon à quantifier l'effet séparé de la longueur des NTCs constituant les tapis (s'étendant de 1,45 à 5,20 mm), de leur facteur d'aspect (rapport de la longueur sur le diamètre externe moyen des NTCs des tapis), de la teneur volumique en NTCs ainsi que de la densité surfacique en nombre de NTCs sur les trois principales propriétés thermiques déterminées (diffusivité, conductivité et résistance thermique longitudinale) des différents tapis, à la fois à l'état brut et recuit. Ces courbes sont disponibles en annexe 3.

La longueur des NTCs ne semble pas avoir d'impact réel sur chacune des trois propriétés précédemment citées (une longueur plus importante n'a pas tendance à faire diminuer la diffusivité et la conductivité thermique, ou à augmenter la résistance thermique). De même le facteur d'aspect ne présente quant à lui aucune influence sur la diffusivité thermique, au contraire de la conductivité thermique et de la résistance thermique qui augmente et diminue respectivement lorsque le facteur de forme diminue. Il semblerait ainsi que ce soit avant tout le diamètre externe (ou le nombre moyen de feuillets de graphène) qui ait une influence sur ces deux propriétés thermiques, avec la tendance suivante allant à l'encontre de ce qui est majoritairement établi dans la littérature: plus le diamètre externe moyen est élevé, plus la conductivité thermique et la résistance thermique augmente et diminue respectivement. La diffusion inter-feuillet serait alors négligée. La teneur volumique en NTCs n'a quant à elle aucun effet significatif sur la diffusivité thermique, elle favorise une augmentation claire de la conductivité thermique et elle entraîne une diminution de la résistance thermique. Le nombre de NTCs par unité de surface n'a aucun effet sur la diffusivité, la conductivité ou la résistance thermique dans la gamme $\{5,9 \times 10^9 - 1,4 \times 10^{10} \text{ NTCs/cm}^2\}$.

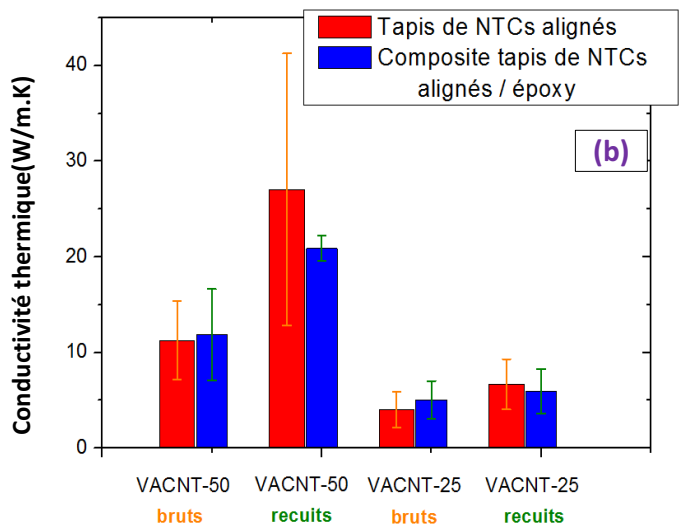
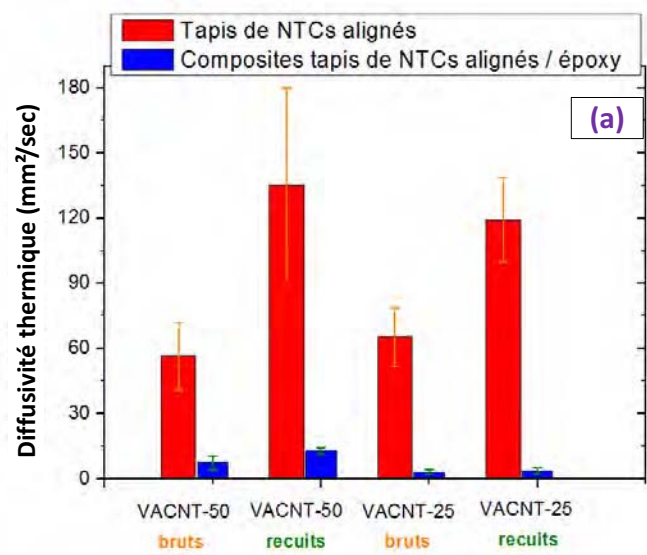
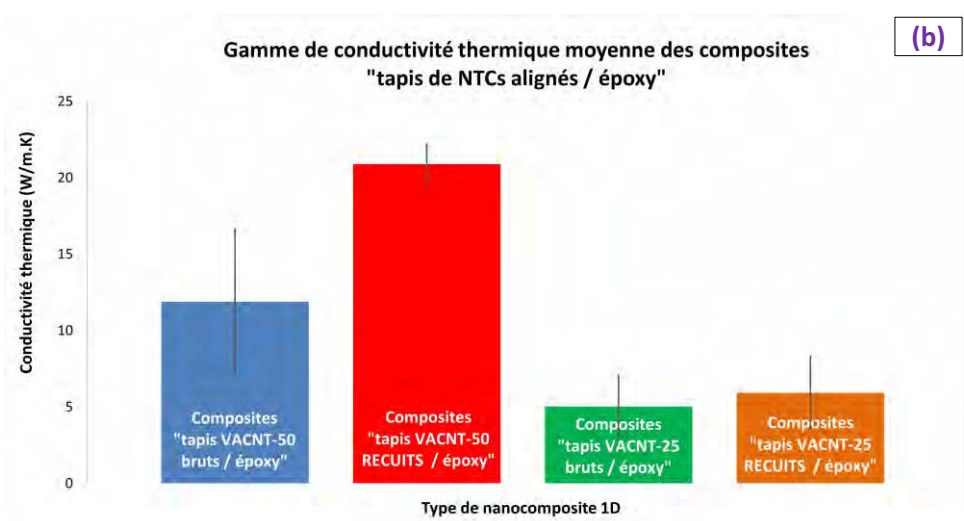
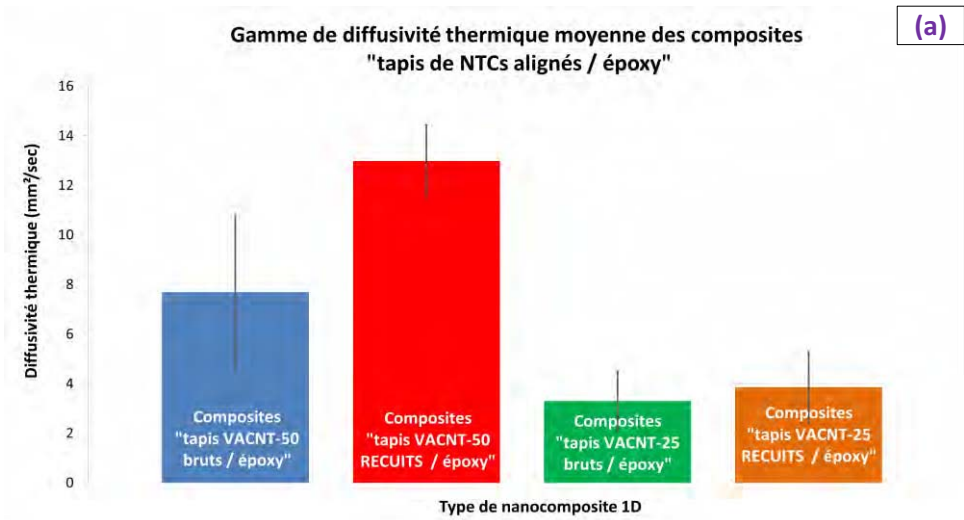
5.8. Diffusivité et conductivité thermiques des nanocomposites 1D tapis de VACNT / époxy et NTC aléatoirement dispersés / époxy

5.8.1. Détermination des propriétés thermiques des différents composites « NTCs / époxy » par la technique du flash LASER

5.8.1.1. Diffusivité et conductivité thermiques longitudinales des nanocomposites 1D à T°C ambiante

Comme pour les tapis secs, différents nanocomposites 1D (avec matrice époxy) ont été soumis à une campagne d'essais au moyen du même microflash laser LFA 457. Les mesures ont été effectuées à température ambiante ($25,0 \pm 0,5$ °C) au niveau de chacune des faces (à l'état miroir) de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » (NTCs émergeant) qui ont été classés en quatre familles :

- Les tapis de VACNT-50 bruts / époxy ;
- Les tapis de VACNT-50 recuits / époxy ;
- Les tapis de VACNT-25 bruts / époxy ;
- Les tapis de VACNT-25 recuits / époxy.



Comme pour les tapis secs de NTCs alignés, la diffusivité thermique moyenne a été déterminée à raison de trois flash laser consécutifs sur chacune des deux faces de chaque échantillon (dimensions de 10 x 10 mm, épaisseur allant de 0,64 à 3,62 mm) (plus ou moins 0,5 °C). L'épaisseur des composites est déterminée au pied à coulisses, la chaleur spécifique par DSC modulée ou par calcul au moyen de la relation (Eq. 5-3), et la masse volumique par pesée hydrostatique. Pour chacun des quatre types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy », entre trois et sept nanocomposites 1D constitués de tapis de VACNT issus à la fois de synthèses de durées différentes ainsi que de positions variables au sein de la zone de croissance sont ainsi caractérisés dans l'optique d'avoir une représentativité la plus étendue possible. Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures 5.23 et 5.24.

Tout d'abord, il est cohérent de constater que les faces composites ne jouent pas de rôle particulier sur les mesures de diffusivité thermique (dont découlent les valeurs de conductivités et résistances thermiques), en dépit de la différence significative de teneur surfacique en NTCs existant entre les faces dites du dessus et du dessous (induite par un diamètre externe moyen nettement plus élevé au sommet du tapis imprégné qu'au niveau de sa base de croissance initiale). Des différences minimales n'excédant pas 1-2 % ont ainsi été établies avec des diffusivités thermiques pouvant être légèrement plus élevées aussi bien en face du dessus qu'en face du dessous. Cela est conforme à ce qui a déjà été établi sur les tapis de NTCs alignés secs concernant la quasi-invariance des propriétés thermiques quelle que soit la face éclairée/recevant le flash laser en face avant.

Par ailleurs, les histogrammes représentant les valeurs moyennes de résistance thermiques pour chacun des quatre lots de composites « tapis de VACNT / époxy » sont représentés à l'annexe 15 et montrent de façon logique une allure inverse à celle des histogrammes relatifs à la diffusivité et à la conductivité thermique de ces composites.

5.8.1.2. Comparaison des propriétés thermiques longitudinales entre nanocomposites « tapis de VACNT / époxy » et tapis de VACNT secs (à température ambiante)

En termes de valeurs moyennes, les diffusivités thermiques longitudinale des nanocomposites 1D constitués de tapis de VACNT-25 et VACNT-50 à l'état brut (respectivement égales à 3.29 ± 1.22 mm²/sec et 7.68 ± 3.10 mm²/sec) et à l'état recuit (respectivement égales à 3.85 ± 1.44 mm²/sec et 12.98 ± 1.44 mm²/sec) s'avèrent assez nettement différentes lorsque la structure cristalline est comparable. Les valeurs moyennes longitudinales de conductivité thermiques qui en découlent (cf. relation (Eq. 5-1)) pour ces mêmes nanocomposites 1D constitués de tapis de VACNT-25 et VACNT-50 à l'état brut (respectivement égales à 5.01 ± 2.04 W/m.K et 11.87 ± 4.77 W/m.K) et à l'état recuit (respectivement égales à 5.91 ± 2.37 W/m.K et 20.88 ± 1.32 W/m.K) s'avèrent quant à elles encore plus éloignées entre VACNT-25 et VACNT-50 pour un état identique de la structure cristalline. Elles correspondent à des propriétés comprises entre un et deux ordres de grandeur inférieures aux meilleures valeurs reportées au niveau de tapis poreux de NTCs alignés (quelques dizaines à centaines de Watt par mètre et par Kelvin, voir tableau 1.2). Cependant, elles sont en accord et même situées dans la moyenne haute comparée à celles typiquement mesurées dans la littérature sur des nanocomposites 1D de NTCs alignés, et ce quelle que soit la méthode employée (avec ou sans contact, voir tableau 1.3).

Le premier point remarquable se rapporte au traitement thermique (ou recuit) qui permet d'améliorer de manière significative la diffusivité et la conductivité thermique des nanocomposites 1D constitués de VACNT-50 (à teneur volumique élevée), tandis que ceux constitués de VACNT-25 (à teneur volumique plus limitée) voient une augmentation très mesurée de ces deux propriétés thermiques, contrairement aux deux types de tapis poreux pour lesquels la fraction volumique en NTCs n'a que très peu d'influence sur l'amélioration globale permise par le recuit

(voir section 5.7.1.). Pour la diffusivité thermique longitudinale moyenne, les facteurs multiplicatifs respectifs sont de 1,69 et 1,17 pour les composites « VACNT-50/époxy » et les « VACNT-25/époxy » entre l'état brut et l'état recuit. Pour la conductivité thermique longitudinale moyenne, ces mêmes facteurs sont respectivement de 1,76 et de 1,18 pour les composites VACNT-50/époxy et VACNT-25/époxy entre l'état recuit et l'état brut, malgré une dispersion des valeurs relativement importante. Le gain est ainsi quasiment identique pour la diffusivité et la conductivité thermique pour les deux types de nanocomposites 1D, ce qui est plutôt logique étant donné la relation linéaire existant entre ces deux paramètres thermiques (l'état structural des NTCs n'a en effet aucune influence sur les masses volumiques et les chaleurs spécifiques). Pour autant quelle que soit leur structure cristalline, les nanocomposites 1D « tapis de VACNT-25/époxy » et « tapis de VACNT-50/époxy » possèdent des masses volumiques et des teneurs volumiques en NTCs très différentes (nettement plus élevée pour les VACNT-50 que pour les VACNT-25, voir tableau 3.4). Les chaleurs spécifiques sont quant à elles supposées inchangées et indépendantes du diamètre externe des nanotubes, c'est-à-dire du nombre moyen de feuillets constituant les NTCs. Il est donc démontré que la structure cristalline permet de jouer un rôle positif sur l'amélioration des composantes longitudinales des valeurs de diffusivité et de conductivité thermique des nanocomposites 1D de teneur volumique en NTCs importante, ce rôle restant beaucoup plus modeste concernant les nanocomposites 1D possédant une teneur volumique en NTC peu élevée.

Le deuxième point remarquable fait référence à l'effet de la teneur volumique en NTCs sur l'amélioration de la diffusivité et de la conductivité thermique des nanocomposites 1D constitués des tapis de VACNT-50 et de VACNT-25. A l'état brut, les composites « tapis de VACNT-50/époxy » possèdent une diffusivité thermique longitudinale très nettement supérieure à celle des composites « tapis de VACNT-25/époxy » (rapport de 2,33 entre la diffusivité thermique moyenne des VACNT-50 et celle des VACNT-25 à l'état brut), tandis le traitement thermique accentue encore plus cette tendance entre ces deux mêmes nanocomposites 1D constitué de tapis de VACNT recuits (rapport de 3,37 entre la diffusivité thermique moyenne des VACNT-50 et celle des VACNT-25 à l'état recuit). Il existe ainsi un effet réellement positif de la teneur volumique en NTCs sur l'amélioration de la diffusivité thermique des nanocomposites 1D, et ce quel que soit l'état structural considéré (brut ou recuit). Cet effet s'avère également effectif dans le cas de la conductivité thermique pour ces mêmes matériaux: en effet, le ratio existant entre la conductivité thermique longitudinale moyenne des VACNT-50 et des VACNT-25 à l'état brut (égal à 2,37) d'une part, et à l'état recuit (égal à 3,53) d'autre part, s'avère très supérieur à 1,0 avec des valeurs très proches de celles établies au niveau des diffusivités thermiques moyennes. Par ailleurs ce ratio s'avère plus élevé à l'état recuit qu'à l'état brut conformément à ceux très voisins obtenus entre les diffusivités thermiques de ces mêmes tapis. La structure cristalline jouerait ainsi un rôle aussi important sur le rapport de diffusivité thermique entre composites VACNT-50/époxy et VACNT-25/époxy que sur le rapport de conductivité thermique entre ces mêmes matériaux.

En particulier concernant la conductivité thermique (déterminée à partir de l'équation (Eq. 5-1)), les valeurs de masse volumique des nanocomposites 1D « tapis de VACNT-25/époxy » et « tapis de VACNT-50/époxy » s'avèrent extrêmement voisines (voir tableau 4.3) étant donné que l'incorporation d'une matrice époxy en proportions volumiques majoritaires tend à lisser la différence de masse volumique établie au niveau des tapis poreux. Par conséquent, on peut en déduire qu'il existe un réel effet de la teneur volumique en NTCs ou de l'espace occupé par les NTCs par rapport à la matrice époxy seule pour une surface donnée (et non un effet implicite de la masse volumique comme pour les tapis de VACNT secs) permettant d'améliorer à la fois la diffusivité et la conductivité thermique longitudinale des différents matériaux composites (pour un état donné de la structure cristalline, brut ou recuit), et ce dans des proportions comparables.

Par ailleurs les histogrammes de la figure 5.24 représentant respectivement les valeurs de diffusivité thermique longitudinale des tapis de VACNT et de nanocomposites 1D d'une part, et les valeurs de conductivité thermique longitudinale des ces mêmes tapis et nanocomposites 1D d'autre part, permettent de mettre en

évidence l'effet de l'incorporation de la matrice époxy venant se substituer à l'air ambiant sur les propriétés thermiques des tapis de VACNT initialement non imprégnés. Tout d'abord, on constate une très nette diminution des valeurs de diffusivité thermiques longitudinales moyennes pour chacun des quatre types de matériau (constitués de VACNT-50 ou de VACNT-25, à l'état soit brut soit recuit) lorsque l'on passe des tapis de VACNT secs aux nanocomposites 1D formés de NTCs alignés noyés dans une matrice époxy (voir figure 5.24 (a)). En prenant pour exemple les meilleures valeurs de diffusivité thermique, on chute ainsi de $135 \text{ mm}^2/\text{sec}$ pour les VACNT-50 recuits à environ $13 \text{ mm}^2/\text{sec}$ pour les composites « VACNT-50 recuits / époxy ». Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusivité thermique de chaque système époxy est inférieure de deux ordres de grandeur comparée à celle de l'air à température ambiante ($0,12 - 0,16 \text{ mm}^2/\text{sec}$ contre $22,2 \text{ mm}^2/\text{sec}$).

En revanche comme en atteste la figure 5.24 (b), les valeurs moyennes de conductivité thermique des quatre différents types de nanocomposites 1D s'avèrent respectivement très voisines à celles de leur quatre tapis de NTCs alignés poreux correspondant. En considérant les meilleures valeurs de propriétés, la conductivité thermique longitudinale moyenne des tapis VACNT-50 recuits ($27,1 \text{ W/m.K}$) et celles des nanocomposites « tapis de VACNT-50 recuits / époxy » ($20,9 \text{ W/m.K}$) apparaissent comme étant très proches. On peut l'expliquer premièrement en raison d'une conductivité thermique des systèmes époxy supérieure d'un ordre de grandeur à celle de l'air ($0,19 - 0,23$ contre $0,0262 \text{ W/m.K}$) à température ambiante ($T = 25,0^\circ \text{C}$), deuxièmement par le fait que la masse volumique des nanocomposites 1D (voir tableau 4.3) est supérieure d'un ordre de grandeur à celle des tapis de VACNT (voir tableau 3.4) et troisièmement par des valeurs de chaleur spécifique des nanocomposites 1D légèrement plus élevées que celle des tapis de VACNT (voir section 5.6). Etant donné que la conductivité thermique est déterminée à partir de l'équation (Eq. 5-1) et qu'il existe dans le même temps un ordre de grandeur de différence entre la diffusivité thermiques longitudinales des tapis secs et imprégnés, on constate que des effets opposés s'annulent (ou se compensent) mutuellement pour conduire à des valeurs de conductivités thermiques très proches pour chacune des quatre paires « tapis de VACNT sec/nanocomposites 1D ».

Par ailleurs, une tendance surprenante apparaît concernant les valeurs de résistances thermiques des tapis de VACNT secs et imprégnés (voir les histogrammes de l'annexe 15, figure 6.23): excepté les tapis de VACNT-50 recuit qui possèdent une résistance thermique moyenne similaire à celle de leurs composites 1D correspondant, les trois autres types de composites (constitués de VACNT-50 bruts, de VACNT-25 bruts et de VACNT-25 recuits) s'avèrent bien moins résistants (thermiquement parlant) que les tapis de NTCs alignés secs respectifs les constituant. Les valeurs absolues s'étendent ainsi de $1,0 \times 10^{-4}$ à $1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K/W}$ pour les tapis de NTCs alignés, et de $1,1$ à $3,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{K/W}$ pour les composites tapis de NTCs alignés / époxy. Il s'agit d'un résultat remarquable, notamment dans une optique d'incorporation de ce type de nanocomposites 1D en tant que matériaux d'interface thermique dissipateur de chaleur.

En bilan de cette sous-partie, aucun groupe scientifique n'a encore à notre connaissance effectué de mesure comparative de paramètres thermiques (à température constante/ambiante) sur un nanocomposite constitué de NTCs alignés bruts et sur les mêmes nanocomposites 1D contenant les mêmes NTCs à l'état recuit afin d'établir si les tendances s'avèrent similaires à ce qui a été démontré au niveau des NTCs secs bruts. Les résultats présentés ici sont donc tout à fait inédits sur ce type particulier de matériau dense anisotrope. Mentionnons néanmoins ici les travaux de recherche de Kaul et al. (cf. section 1.5.4 au chapitre 1) proposant une projection intéressante [Kaul, 2012]: elle consiste à déduire la conductivité thermique longitudinale potentiellement atteinte par un composite constitué d'un tapis de NTCs alignés recuit lorsque l'on connaît la conductivité thermique longitudinale du même tapis sec à l'état brut et recuit ainsi que la conductivité thermique longitudinale du composite "tapis de NTCs alignés brut / époxy" en appliquant une règle de trois linéaire. Il établit ainsi un facteur cinq entre les tapis bruts et recuits et étant donné qu'il mesure une valeur de $5,8 \pm 0,64 \text{ W/m.K}$ pour le composite "VACNT brut / époxy", il suppose une conservation de ce ratio en prédisant une conductivité thermique comprise

entre 25 et 30 W/m.K pour le composite potentiel “tapis de NTCs alignés recuits / époxy”. Cette valeur s’avère légèrement supérieure à la conductivité thermique moyenne de nos composites “tapis de VACNT-50 recuits / époxy” (de l’ordre de 21,0 W/m.K), ce qui semble correspondre à la prédiction de Kaul et al. sur leurs propres composites “tapis de NTCs alignés / époxy EPON 862” aux caractéristiques proches des nôtres (teneur volumique voisine de 8,0 %, diamètre externe moyen de l’ordre de 35-45 nm, masse volumique du tapis de 0,05 g/cm³).

5.8.1.3. Effet de l’alignement des NTC, comparaison avec les nanocomposites à NTC dispersés aléatoirement

En corollaire à l’ensemble de ces mesures effectuées sur des composites constitués de NTCs alignés, des mesures similaires ont également été réalisées (voir tableau 5.12) sur les deux nanocomposites « NTC-50 aléatoirement dispersés bruts / RTM 6 » de teneur volumique équivalente à celle des composites « tapis de VACNT-25 brut / époxy ». Connaissant ainsi les valeurs de masse volumique, de chaleur spécifique et d’épaisseur de ces deux matériaux, leurs valeurs respectives de diffusivité et de conductivité thermique ont été respectivement déterminée par flash laser en en appliquant la relation (Eq. 5-1). Les résultats s’avèrent identiques à ceux obtenus avec le système RTM 6 dépourvu de NTC (diffusivité α et conductivité thermique λ toutes les deux inférieures à deux dixièmes de mm²/sec et de W/m.K), et inférieurs de plus d’un ordre de grandeur à celles des composantes longitudinales respectives des diffusivités et conductivités thermiques longitudinales des composites « tapis de VACNT-25 brut / époxy » de teneur volumique voisine.

Cela démontre que le caractère aléatoire de l’orientation des NTCs couplé à une longueur moyenne inférieure à 1,0 μ m (donc inférieure d’au moins trois ordres de grandeur à celle des tapis constituant les nanocomposites 1D) est complètement insuffisant pour que même une infime partie de la chaleur générée par le flash laser illuminant la face avant de l’échantillon puisse traverser l’épaisseur millimétrique du composite via un chemin de conduction (non direct mais globalement orienté dans la direction transverse au plan de l’échantillon) formé par des NTCs en contact les uns avec les autres. Par conséquent la teneur volumique en NTCs possède un rôle très relatif sur les propriétés thermiques des composites par rapport au caractère isotrope ou anisotrope des NTCs, même si les diamètres externes et surtout les longueurs s’avèrent de surcroît très différents entre les « VACNT-25 bruts / époxy » et les « NTCs-50 bruts aléatoirement répartis / RTM 6 » et sont de ce fait susceptibles d’introduire des biais supplémentaires. Néanmoins on peut en déduire de façon globale que l’ajout de NTC n’a absolument aucun apport sur une amélioration des propriétés thermiques de la matrice époxy isolante thermique lorsqu’ils sont disposés aléatoirement au sein de celle-ci.

Tableau 5.12 : valeurs de diffusivités et de conductivités thermiques longitudinales (suivant l’axe caractéristique $\vec{1}$) des deux composites « NTCs-50 aléatoirement dispersés / RTM 6 » élaborés :

| Composite NTCs dispersés / RTM 6 | Epaisseur (mm) | Masse volumique (g/cm ³) | Teneur volumique en NTCs (%) | Diffusivité thermique (mm ² /sec) | Conductivité thermique (W/m.K) |
|----------------------------------|----------------|--------------------------------------|------------------------------|--|--------------------------------|
| N°1 | 1,82 | 1,165 | 3,08 | 0,142 \pm 0,019 | 0,200 \pm 0,027 |
| N°2 | 2,89 | 1,160 | 2,71 | 0,152 \pm 0,031 | 0,214 \pm 0,044 |

5.8.2. Propriétés thermiques longitudinales des NTCs individuels constituant les composites tapis de NTCs alignés / époxy (à température ambiante)

Après que les composites tapis de NTCs alignés/époxy ont été complètement caractérisés à $25,0 \pm 0,5$ °C, il est à présent possible de déterminer les propriétés thermiques des NTCs individuels constituant les tapis enrobés au sein de la matrice polymère en adoptant le même raisonnement qu'au niveau des tapis secs de NTC alignés (voir section 5.7.3). Si une loi des mélanges est appliquée à la diffusivité (relation (Eq. 5-5)) et à la conductivité thermique (relation (Eq. 5-6)) sur chaque type de composite 1D en faisant l'hypothèse que chacun des NTC du tapis conduit la chaleur de la même manière avec notamment une vitesse de transport de phonons homogène, il est alors possible d'estimer une valeur moyenne de la diffusivité et de la conductivité thermique d'un NTC-50 (aux états brut et recuit) et d'un NTC-25 (aux états brut et recuit) représentatif constituant les différents tapis préparés d'après les formules suivantes (vérifiées dans la direction longitudinale d'un échantillon orthotrope) :

$$\alpha_{COMPO} = \alpha_{NTC}^{individuel} \cdot V_{NTC} + \alpha_{EPOXY} \cdot (1 - V_{NTC}) \quad (\text{Eq. 5-5})$$

Avec: α_{COMPO} , diffusivité thermique longitudinale du nanocomposite 1D (flash LASER); $\alpha_{NTC}^{individuel}$, diffusivité thermique longitudinale d'un NTC individualisé du tapis enrobé par une matrice époxy; α_{EPOXY} , diffusivité thermique du système époxy des composites (= $0,142 \text{ mm}^2/\text{sec}$ à 300 K) et V_{NTC} , fraction volumique de NTC dans le composite 1D.

$$\lambda_{COMPO} = \lambda_{NTC}^{individuel} \cdot V_{NTC} + \lambda_{EPOXY} \cdot (1 - V_{NTC}) \quad (\text{Eq. 5-6})$$

Avec: λ_{COMPO} , conductivité thermique longitudinale du nanocomposite 1D (obtenue à partir de la relation (Eq. 5-1) et des mesures de diffusivité thermique par flash LASER); $\lambda_{NTC}^{individuel}$, conductivité thermique longitudinale d'un NTC individualisé du tapis enrobé par une matrice époxy; λ_{EPOXY} , conductivité thermique du système époxy des composites (= $0,214 \text{ W/m.K}$ à 300 K) et V_{NTC} , fraction volumique de NTC dans le composite 1D.

Comme pour les tapis de NTCs alignés secs, deux hypothèses supplémentaires sont requises au niveau de ces nanocomposites 1D. La première part du principe d'avoir le même nombre de contacts inter-tubes entre les VACNT-50 et les VACNT-25 constituant chacun des deux types de composites (dans toute leur épaisseur), tant au niveau des tapis de NTCs alignés secs que des tapis de NTCs alignés enrobés. Cela est difficile à vérifier expérimentalement (encore plus pour les composites 1D que pour les tapis de NTCs alignés), mais d'un point de vue qualitatif, les observations au MEB-FEG (voir chapitre 4) ne semblent pas montrer une tendance à la formation de fagots de NTCs du fait de l'imprégnation de matrice époxy, tant au niveau des faces poli-miroir que des tranches cryofracturées. Il est à première vue cohérent de penser que le nombre de contacts inter-tubes est plus élevé pour les tapis de VACNT-50 que pour ceux constitués de VACNT-25 étant donné que l'espace inter-tube est plus important pour les VACNT-25 que pour les VACNT-50. Cependant, il est impossible de conclure de façon sûre pour les mêmes raisons que celles déjà énoncées au niveau des tapis de NTCs alignés, à savoir qu'un espace plus important serait susceptible de générer des ondulations plus importantes (degré d'alignement moyen qualitativement moins bon pour les VACNT-25 par rapport à celui des VACNT-50) et par conséquent des contacts NTCs-NTCs plus fréquents pour les VACNT-25 que pour les VACNT-50. Les travaux de Huard et al. confirment par ailleurs une conservation de l'alignement des NTCs après une imprégnation par voie liquide dans les zones (cœur du tapis sans les zones proches du sommet et de la base) où l'alignement (par rapport à la normale au substrat de croissance des NTCs) est le meilleur (degré d'orientation égal à $\pm 6,5^\circ$ [Huard, 2014]). Il est donc légitime de considérer par la suite un nombre de contacts inter-tubes identique ou très voisin entre les NTCs des tapis de NTCs alignés secs et ceux enrobés dans une matrice époxy, même si en toute rigueur un travail similaire à celui de

Natarajan et al. réalisé par nanotomographie électronique serait nécessaire pour le démontrer [Natarajan, 2015].

La seconde hypothèse, comme pour les tapis de NTCs alignés secs, suppose d'une part que presque aucun NTC non verticalement aligné ne "traverse" latéralement la majeure partie des NTCs alignés imprégnés, et d'autre part que les inévitables contacts NTC verticaux-NTC verticaux ne génèrent pas de résistances thermiques trop importantes. Le fait de remplacer du vide par un système époxy (de diffusivité thermique inférieure de deux ordres de grandeur mais de conductivité thermique supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à celles de l'air) risque également d'introduire des différences via le phénomène d'interface physique entre la paroi externe des NTCs et la matrice.

Les propriétés moyennées de diffusivités et de conductivités thermique théoriques des NTCs individuels imprégnés de matrice époxy, correspondant en réalité à des valeurs sous-estimées par rapport à celles d'un composite constitués de NTCs parfaitement alignés ne se trouvant jamais en contact les uns avec les autres sur toute l'épaisseur du tapis densifié (comprise entre 1,0 et 3,6 mm), sont résumées dans la tableau 5.13 suivant:

Tableau 5.13: Diffusivité et conductivité longitudinales thermiques moyennes à température ambiante déterminées pour les quatre types de **NTCs individuels** constituant les composites tapis de NTCs alignés / époxy, respectivement obtenues à partir des relations (Eq. 5-5), (Eq. 5-6) et (Eq. 5-1):

| Type de VACNT individual (enrobe d'époxy) | Diffusivité thermique longitudinale moyenne α (mm ² /sec) _ (Eq. 5-5) | Conductivité thermique longitudinale moyenne λ (W/m.sec) _ (Eq. 5-6) | Conductivité thermique longitudinale moyenne λ (W/m.sec) _ (Eq. 5-1) |
|---|---|--|--|
| VACNT-50 bruts | 55,40 | 85,67 | 79,14 |
| VACNT-50 recuits | 94,21 | 151,69 | 134,59 |
| VACNT-25 bruts | 86,18 | 131,26 | 117,35 |
| VACNT-25 recuits | 101,33 | 155,79 | 137,98 |

Les valeurs de diffusivité thermique longitudinales théoriques des différents NTCs individuels enrobés de matrice époxy s'étendent de 55,4 à 101,3 mm²/sec avec α (NTC-50 brut) < α (NTC-25 brut) < α (NTC-50 recuit) < α (NTC-25 recuit). Contrairement aux tapis de VACNT secs où le nombre de feuillets prédominent sur les autres paramètres, c'est ici la structure cristalline qui semble être le paramètre prépondérant étant donné que les diffusivités thermiques moyennes des échantillons bruts s'avèrent inférieures à celles des échantillons recuits. Néanmoins il est intéressant de remarquer que pour un état donné de la structure cristalline, les NTCs-50 enrobés individuels constituant les composites tapis de NTCs alignés / époxy possèdent une diffusivité thermique systématiquement inférieure à celle des NTCs-25. Le nombre de parois (et la diffusion inter-feuillets en résultant lors d'une excitation de chaleur) des NTCs individuels enrobés jouent ainsi un rôle moins important sur la diffusivité thermique qu'au niveau des NTCs individuels des tapis de VACNT, mais tout de même non négligeable au vu des valeurs du tableau 5.13. En termes de valeurs absolue, les diffusivités thermiques longitudinales moyennes déterminées via cette méthode s'avèrent entre cinq et trente fois plus faibles que celles de ces mêmes NTCs alignés individuels constituant les tapis de NTCs alignés secs. Ceci constitue une preuve indéniable du rôle joué par la matrice époxy (dont la diffusivité thermique est deux ordres de grandeur inférieure à celle de l'air) au niveau de l'interface avec le feuillet externe qui a une forte tendance à diminuer la diffusivité thermique longitudinale.

Concernant à présent la conductivité thermique longitudinale moyenne des différents types de NTCs individuels (imprégnés d'époxy) constituant les composites 1D à température ambiante, les deux méthodes de calcul envisagées au moyen des relations (Eq. 5-6) d'une part, et des relations (Eq. 5-1) et (Eq. 5-5) d'autre part, conduisent à des valeurs extrêmement proches (comprises entre 85,7 et 155,8 W/m.K pour la première méthode,

et entre 79,1 et 138,0 W/m.K pour la seconde) respectivement pour chacun des quatre types de VACNT caractéristiques (cf. tableau 5.13). Par ailleurs en termes de valeurs moyennes absolues des conductivités thermiques, λ (VACNT-50 brut) < λ (VACNT-25 brut) < λ (VACNT-50 recuit) \approx λ (VACNT-25 recuit), ce qui confirme les tendances relatives établies au niveau de la diffusivité thermique des NTCs individuels constituant les composites tapis de NTCs alignés / époxy (rôle majoritaire de la structure cristalline sur la conduction des phonons, rôle secondaire du nombre de feuillets constituant les NTCs). De manière semblable à la diffusivité thermique longitudinales moyennes des NTCs individuels constituant les différents nanocomposites, on constate enfin que les valeurs de conductivité thermique longitudinale moyenne des NTCs individuels constituant les quatre différents types de tapis enrobés par une matrice époxy, sont respectivement un ordre de grandeur inférieures à celles établies au niveau des quatre tapis de NTCs alignés secs (cf. tableau 5.11). Cela démontre que l'interface existant entre le feuillet externe des NTC du tapis et la matrice époxy a un rôle défavorable sur la conduction thermique dans l'axe des nanotube par rapport au cas de l'interface NTC-air (malgré l'ordre de grandeur supérieur de la conductivité thermique des systèmes époxy comparée à celle de l'air).

Indépendamment de cela, on constate que le recuit améliore de manière moins efficace la conductivité thermique au sein des feuillets constituant les NTCs les composites « tapis de VACNT-25 / époxy » (ratio de 1,18 entre diffusivité/conductivité thermique à l'état recuit et à l'état brut) qu'au sein de ceux des composites « tapis de VACNT-50 / époxy » (ratio de 1,70 établi entre diffusivité/conductivité thermique à l'état recuit et à l'état brut). Cela n'est pas surprenant car conformément à ce qui a été expliqué et démontré au chapitre 3 par MEB-FEG, spectroscopie Raman et MET à haute résolution, les VACNT-50 possèdent un nombre de défauts structuraux bien plus élevé ainsi qu'une contribution plus importante du carbone amorphe (voir les rapports d'intensité respectifs des pics des bandes caractéristiques ID/IG et ID3/IG) que ceux et celle des VACNT-25. Par ailleurs pour un état donné de la structure cristalline, on constate que le rapport existant entre la diffusivité longitudinale (respectivement la conductivité thermique longitudinale) des VACNT-25 et celle de VACNT-50 s'avère plus élevé à l'état brut (1,56 pour la diffusivité et 1,48 pour la conductivité) qu'à l'état recuit (1,08 pour la diffusivité et 1,03 pour la conductivité), même s'ils s'avèrent bien plus limités que dans le cas des tapis de VACNT ; il s'agit globalement du contraire de ce qui a été mis en évidence au niveau des nanocomposites 1D « tapis de VACNT / époxy ».

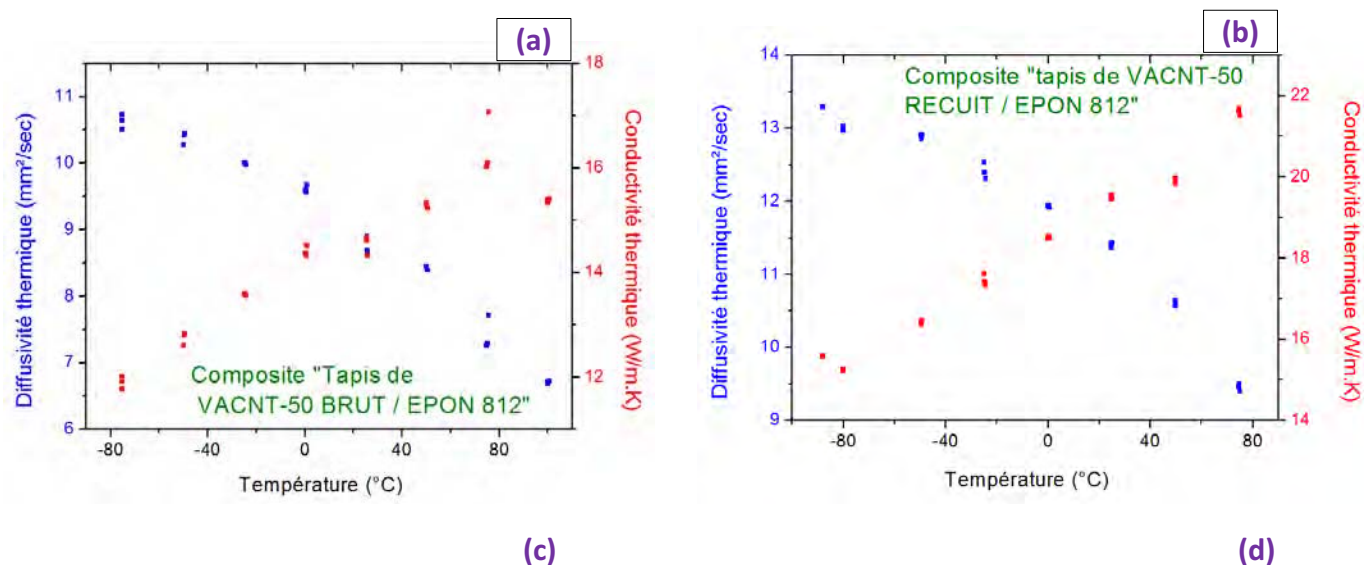
Les tendances précédemment mises en évidence au niveau des nanocomposites 1D pour les diffusivités et conductivités thermiques longitudinales théoriques des NTCs individuels constituant ces nanocomposites 1D restent effectives concernant la structure cristalline (les NTCs recuits enrobé d'époxy apparaissent plus conducteurs que les bruts à nombre de feuillets équivalent). En revanche, la diffusivité thermique et la conductivité thermique longitudinales théorique des NTCs individuels enrobés d'époxy tendent à diminuer avec le nombre moyen de feuillets constituant les NTCs à l'état brut (les NTCs de faible diamètre et donc de masse volumique plus limitée s'avèrent les plus conducteurs que ceux plus grand diamètre à structure cristalline équivalente), tandis qu'à l'état recuit une quasi-invariance de ces deux propriétés est établie avec ce même nombre de feuillets.

En outre, les valeurs absolues moyennes établies au niveau des quatre différents types de VACNT enrobés d'époxy démontrent une amélioration respective d'à peine un ordre de grandeur lorsque l'on passe des diffusivités et conductivités thermiques longitudinales d'un nanocomposite 1D infiltré par une matrice époxy à celles d'un NTC entouré de cette même matrice (à savoir quelques dizaines de mm²/sec et de W/m.K). Ces propriétés longitudinales mesurées s'avèrent conformes aux valeurs (expérimentales et théoriques) reportées dans la littérature sur des NTC individuels à l'état brut ou ayant subi un traitement thermique (voir chapitre 1, section 1.2.3.). Néanmoins il faut bien garder à l'esprit que ces valeurs ne tiennent compte ni du degré d'alignement des NTCs ni du nombre moyen de contacts intertube, par conséquent il s'agit de résultats moyens approximatifs (probablement inférieurs à ceux d'un NTC complètement isolé) qu'il faut avant tout considérer d'un point de vue comparatif les uns par rapport aux autres.

5.8.3. Effet de la température et des caractéristiques principales des tapis de NTCs alignés enrobés sur les propriétés thermiques longitudinales des composites tapis de NTCs alignés / époxy

Comme pour les tapis de NTCs alignés, deux échantillons composites (à matrice EPON 812) ont été soumis à un balayage en température (trois flash laser effectués de -80,0/-75,0 à 100 °C par intervalle de 25 °C). L'un est constitué d'un tapis de VACNT-50 bruts et l'autre d'un tapis de VACNT-50 recuits, avec une épaisseur comparable (respectivement 1,85 et 2,09 mm).

On constate que l'influence de la température sur les propriétés thermiques longitudinales des nanocomposites « tapis de VACNT-50 / époxy » dans les états bruts et recuits (voir figure 5.25 (a) et (b)) s'avère quasiment identique à celle établie au niveau des tapis de NTCs-50 alignés secs (voir figure 5.22 (b)). En effet, la diminution de la diffusivité thermique concomitante à l'augmentation de la conductivité thermique avec la température mettent en évidence pour chacune d'elles une allure quasi-linéaire. Le phénomène inverse de cette tendance qui semble s'amorcer après 75 °C au niveau de la conductivité thermique (légère diminution) est principalement le fait du ralentissement de l'augmentation de la chaleur spécifique du composite avec la température (à la suite de la transition vitreuse du système époxy EPON se manifestant par un saut du C_p , voir section 5.6.2). De ce fait il serait intéressant d'effectuer des mesures de diffusivité thermique à des températures à la fois inférieures à -75 (jusqu'à -125 °C) mais surtout supérieures à 100 °C (mais néanmoins inférieures à 200-250 °C afin de se restreindre à des températures évitant de décomposer le système époxy du composite 1D caractérisé). Cela permettrait de voir ce qui se passe à plus haute température en termes de diffusivité et de conductivité thermique longitudinale (ralentissement, stabilisation, inversion des tendances...), et de comparer les valeurs et allures à la fois de manière relative et absolue (à une température donnée) à celles obtenues sur les tapis de NTCs alignés secs.



En termes de valeurs absolues, il est tout à fait cohérent de constater que les valeurs respectives de diffusivité et de conductivité thermiques longitudinales des composites à VACNT-50 recuits s'avèrent plus élevées que celles des composites à VACNT-50 bruts. La même allure linéaire décroissante avec la température est établie pour la diffusivité thermique longitudinale des nanocomposites 1D « tapis de VACNT-25 / époxy » aussi bien dans les états brut que recuit (avec des valeurs absolues respectivement plus limitées que celles des composites « tapis de VACNT-50 / époxy »), de même qu'une diminution assez nette de leur conductivité thermique longitudinale résultante (voir équation (Eq. 5-1) est observée avec la température, aussi bien à l'état brut que recuit (résultats non présentés dans le manuscrit). Cela signifie que la masse volumique plus faible des nanocomposites 1D « tapis de VACNT-25 / époxy » (par rapport à celle des composites à VACNT-50) couplée à l'effet décroissant de la diffusivité thermique (avec la température) s'avèrent prépondérants sur l'augmentation de la chaleur spécifique (avec la température) dans le cas des composites constitués de VACNT-25. Encore davantage que pour les tapis de VACNT secs, il n'existe pas consensus clair sur les tendances adoptées par la diffusivité et la conductivité thermique des tapis secs de NTCs alignés vis-à-vis de la température dans la bibliographie (section 1.5.5). Pour le nanocomposite « tapis de VACNT-50 recuit / époxy » de la figure 5.22 (b), une diffusivité thermique maximale d'environ $13 \text{ mm}^2/\text{sec}$ est mesurée à $-80,0^\circ\text{C}$ tandis qu'une conductivité thermique longitudinale d'environ $19,5 \text{ W/m.K}$ à l'ambiante et de 22 W/m.K vers 80°C sont établies (sous air ambiant). Il s'agit de propriétés thermiques tout à fait inédites correspondant à une amélioration d'un facteur au moins égal à trois ou quatre comparée aux meilleures valeurs déterminées à ce jour dans la littérature sur ce type de nanocomposite 1D (voir tableau 1.3).

Par ailleurs comme au niveau des tapis de NTCs alignés secs, l'influence séparée de la longueur moyenne des NTCs, du facteur d'aspect et de la teneur volumique en NTCs sur les propriétés thermiques des composites tapis de NTCs alignés / époxy a été étudiée. Tout d'abord au vu des différents graphes disponibles en annexe 4, la longueur des NTCs alignés (gamme $\{0,64 - 2,69 \text{ mm}\}$) constituant les composites 1D ne montre aucun effet que ce soit au niveau de la diffusivité, de la conductivité ou de la résistance thermique longitudinale. C'est également le cas pour le facteur d'aspect (gamme $\{1,6 - 7,6 \times 10^4\}$). En revanche plus la fraction volumique en NTCs est importante, plus les valeurs de diffusivité et de conductivité thermiques sont importantes (de même que plus celles de résistance thermique sont faibles).

5.8.4. Détermination des propriétés thermiques longitudinales et transverses de composites « tapis de NTCs alignés bruts / époxy » de grande dimension à température ambiante selon une méthode par contact (Hot Disk)

En collaboration avec Olivier Fudym du laboratoire RAPSODEE, des mesures de conductivité thermiques ont également été effectuées au moyen de la technique du Hot Disk sur des pastilles d'échantillons composites d'épaisseur limitée à 2,0-3,0 mm. Quatre échantillons composés de deux faces de même nature, de dimensions latérales supérieures ou égales à 40 x 60 mm et de teneurs volumiques en NTCs (tous à l'état brut) volontairement différentes ont ainsi été caractérisés à température ambiante:

- i) un composite « VACNT-50 / EPON 812 », appelé « VACNT-50 / EPON 812 n°1 » ;
- ii) un composite « VACNT-50 / EPON 812 », appelé « VACNT-50 / EPON 812 n°2 » ;
 - iii) un composite « VACNT-50 / RTM 6 » ;
 - iv) un composite « VACNT-25 / RTM 6 » ;

Afin de contourner l'hypothèse du milieu orthotrope semi-infini qui n'est pas respectée dans le cas présent, une méthode bayésienne (algorithme de Metropolis Hastings) basée sur l'emploi des chaînes de Markov Monte Carlo a été mise en œuvre à partir des fichiers de mesures. La méthode est explicitée en détails dans les travaux de Battaglia et al. et Massard da Fonseca et al. [Battaglia, 2012], [Massard da Fonseca, 2014]. Elle nécessite principalement de connaître le terme ($\rho \times C_p$) (produit de la masse volumique par la chaleur spécifique) exact de chacun des matériaux composites caractérisés. Son avantage majeur par rapport à la méthode flash laser réside dans la possibilité de pouvoir déterminer à la fois la composante transverse et la composante longitudinale en une seule mesure. Par souci de comparaison, deux mesures sont systématiquement réalisées pour chacun des composites : l'une en mettant en contact chacune des faces dites du dessus et l'autre en accolant les faces du dessous l'une à l'autre avec la sonde disposée entre chacun d'eux. L'objectif est de vérifier qu'à l'instar des mesures effectuées a posteriori par flash laser sans aucun contact, les propriétés de conduction thermique obtenues par contact sont invariantes quelle que soit l'une ou l'autre face du nanocomposite 1D soumise à une excitation thermique (alors même que le chapitre 4 a démontré que la fraction surfacique en NTCs peut être très variable entre les faces du dessous et du dessus). Dans le même esprit, des petits échantillons carrés (découpés à partir de chacun des quatre échantillons composites à l'issue de leurs mesures au Hot Disk) sont également caractérisés par flash laser afin de comparer les propriétés thermiques (spécifiquement longitudinales) déterminées via les deux méthodes.

Tableau 5.14 : moyennes des caractéristiques mesurées, des composantes transverses et longitudinales de la conductivité thermique déterminées au Hot Disk (mesure avec contact), de la composante longitudinale de la conductivité thermique obtenue par flash laser (mesure sans contact), et des résistances thermiques de contact longitudinales déterminées par Hot Disk et par flash laser sur ces mêmes quatre composites ;

| Matériau composite tapis de NTCs alignés BRUTS / époxy | Masse volumique (g.cm^{-3}) _ Pesée hydrostatique | Teneur volumique en NTCs (%) | Chaleur spécifique réversible (J/g.K) _ DSC modulée | Conductivité thermique transverse (W/m.K) _ Hot Disk (dessus / dessous) |
|--|--|------------------------------|--|--|
| VACNT-50 (*) / EPON 812 n°1 | 1,41 | 15,9 | 1,10 | 0,19 / 0,20 |
| VACNT-50 / EPON 812 n°2 | 1,34 | 6,4 | 1,16 | 0,20 / 0,19 |
| VACNT-50 / RTM 6 | 1,23 | 11,2 | 1,17 | 0,24 / 0,20 |
| VACNT-25 / RTM 6 | 1,19 | 6,1 | 1,21 | 0,27 / 0,26 |

| Matériau composite tapis de NTCs alignés BRUTS / époxy | Conductivité thermique longitudinale moyenne (W/m.K) _ Hot Disk (dessus / dessous) | Conductivité thermique longitudinale (W/m.K) _ Flash laser | Résistance thermique longitudinale moyenne ($\times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{K/W}$) _ Hot Disk (dessus / dessous) | Résistance thermique longitudinale ($\times 10^{-4} \text{ m}^2.\text{K/W}$) _ Flash laser |
|--|---|---|--|--|
| VACNT-50 (*) / EPON 812 n°1 | 5,52 / 8,14 | 12,61 | 1,24 / 3,14 | 1,67 |
| VACNT-50 / EPON 812 n°2 | 5,46 / 6,98 | 5,29 | 1,86 / 2,53 | 3,92 |
| VACNT-50 / RTM 6 | 3,42 / 5,50 | 6,55 | 0,81 / 1,85 | 2,92 |
| VACNT-25 / RTM 6 | 3,62 / 4,10 | 3,55 | 0,75 / 1,92 | 10,32 |

(*) ce composite VACNT-50 / EPON 812 n°1 est constitué d'un tapis de NTCs synthétisé sous une atmosphère d'argon à 850 °C, tandis que les deux autres composites suivants sont formés de VACNT-50 (le VACNT-50 / EPON 812 n°2 et le VACNT-50 / RTM 6, voir tableau 5.14 ci-dessus) qui ont été synthétisés sous une atmosphère d'Ar/H₂ (10 % vol.) à 800 °C. Cela explique en particulier la différence significative de teneur volumique en NTCs entre eux.

Le tableau 5.14 présente ainsi les résultats obtenus, tandis que sont regroupés à l'annexe 10 les histogrammes de convergence des conductivités thermiques longitudinales, transverses ainsi que les résistances thermiques de contact de chacune des faces des quatre échantillons caractérisés par Hot Disk. Au vu du tableau 5.14, les valeurs de conductivité thermiques longitudinales des nanocomposites 1D constitués de tapis de NTCs **tous bruts de synthèse** respectivement obtenues via la méthode Hot Disk et le flash laser s'avèrent relativement proches, à l'exception du premier échantillon composite VACNT-50 / EPON 812 n°1 pour lequel la conductivité thermique obtenue par flash laser s'avère supérieure à celles établie sur chacune des faces par Hot Disk. Or on constate que les valeurs de résistance thermiques de contact s'avèrent non seulement proches de celles des trois autres composites, mais également de celle déterminée par flash laser. La fiabilité des valeurs de conductivité thermique longitudinale mesurées sur chacune des faces n'est donc sans doute pas en cause. Indépendamment de la nature spécifique de chacune des deux techniques, les dimensions différentes des échantillons employés pour le Hot Disk (> 30 x 30 mm) et le flash laser (= 10 x 10 mm) ainsi que de probable inhomogénéités de conduction thermique peuvent potentiellement expliquer ces légères différences.

Néanmoins, la comparaison entre les propriétés thermiques déterminée par les deux méthodes est légitime car le temps caractéristique des mesures réalisées par Hot Disk dans le sens de l'épaisseur (c'est-à-dire dans l'axe des NTCs) étant très inférieur à la durée totale des essais, la conductivité thermique longitudinale obtenue par contact avec une sonde correspond davantage à une valeur moyenne dans l'épaisseur du matériau plutôt qu'à une mesure locale à proximité de la sonde en question. Par ailleurs, quels que soient les essais de variation des paramètres de l'algorithme d'estimation, on retombe sur les mêmes valeurs estimées de conductivité thermique longitudinale, de conductivité thermique transverse et de résistance thermique de contact pour tous les composites caractérisés, ce qui atteste de la fiabilité des mesures effectuées. De plus, le rôle favorable de la teneur volumique en NTCs sur l'amélioration de la conductivité thermique longitudinale des NTCs s'avère relativement bien vérifié.

Si l'on regarde à présent plus en détails les résultats spécifiques à la méthode par contact, on s'aperçoit que les conductivités thermiques moyennes longitudinales estimées sont systématiquement plus élevées lorsque les faces du dessous sont en contact avec la sonde du Hot Disk que lorsqu'il s'agit des faces du dessus. Ce résultat peut sembler étonnant étant donné que les observations réalisées par MEB-FEG au chapitre 4 ont clairement montré une différence assez nette de teneur surfacique en carbone entre les faces du dessus et les faces du dessous du fait du dépôt radial de carbone désorganisé (voire amorphe) autour des NTCs ; on pourrait ainsi s'attendre à des valeurs soit voisines entre les deux faces, soit au phénomène inverse (valeurs de conductivité thermique plus élevées lorsque les faces du dessus sont en contact). En outre les mesures réalisées par flash laser ont clairement démontré qu'il n'existait quasiment pas de différences entre les propriétés déduites par flash laser entre chacune des faces de chaque échantillon composite. On peut ainsi se demander si la présence de carbone désorganisé sur les faces du dessus joue réellement en faveur de la conduction thermique par rapport aux faces du dessous dont la fraction surfacique en NTCs (quasiment dépourvus de carbone amorphe) s'avère plus limitée. Il est cependant plus probable que les différences de résistance de contact entre les deux faces de composite 1D soient à l'origine de ces différences. En l'occurrence, un second résultat plus logique réside dans le fait d'obtenir des valeurs de résistance thermique surfaciques de contact plus faibles lorsque les faces du dessus se trouvent en contact que lorsqu'il s'agit des faces du dessous (aux teneurs surfaciques plus limitées) pour les quatre nanocomposites 1D caractérisés. Cette méthode nécessiterait de réaliser des mesures sur un nombre d'échantillons nanocomposites 1D aussi important

que ceux des quatre familles de matériaux composites employé par flash laser afin de fiabiliser les tendances établies au niveau des valeurs de conductivité thermiques longitudinales.

Par ailleurs, on constate que les mesures de conductivité thermiques obtenues dans l'orientation transverse à l'axe principal des NTCs convergent vers des valeurs très faibles et quasiment égales à celles des systèmes époxy dépourvus de charges ou de nano-objets conducteurs (0,19 W/m.K pour la matrice EPON 812 et 0,23 W/m.K pour la matrice RTM 6). Cela démontre à quel point le caractère anisotrope des matériaux composites élaborés empêche tout transfert de chaleur en-dehors de l'axe des NTCs alignés (c'est-à-dire dans l'axe des feuillets de graphène enroulés les constituant), quand bien même il existe de nombreux contacts intertubes susceptibles de générer une contribution très locale favorable à une propagation des phonons.

5.9. Bilan sur les propriétés thermiques des tapis de NTCs alignés et des composites « tapis de NTCs alignés / époxy »

Après avoir établi les propriétés optiques de façon à déterminer l'émissivité respective des différents types de tapis de NTCs alignés et de nanocomposites 1D, et à vérifier qu'elles étaient au moins égales à 0.90, quatre propriétés thermiques fondamentales ont alors été déterminées pour chacun d'eux dans la direction longitudinale à l'axe principal des NTCs, et à des températures différentes, de l'ambiante jusqu'à des basses températures (jusqu'à - 80 °C) ou des températures élevées (jusqu'à 100 voire 200 °C). Il s'agit de la chaleur spécifique (obtenue par DSC modulée), de la diffusivité thermique (mesurée par flash laser), de la conductivité thermique et de la résistance thermique surfacique. Au vu des résultats, il a été établi que deux paramètres principaux, la teneur volumique en NTCs et la structure cristalline des NTCs, jouent un rôle clé dans l'amélioration des trois dernières propriétés citées (c'est-à-dire l'augmentation de la diffusivité et de la conductivité thermique, et la diminution de la résistance thermique) de façon certaine et indépendante, aussi bien au niveau des tapis de NTCs alignés que des nanocomposites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy » (particulièrement pour des teneurs volumiques en NTC élevées dans le cas de l'état de la structure cristalline). Des différences notables ont été identifiées entre les valeurs moyennes des tapis et des composites correspondants, et l'effet des différentes caractéristiques respectives des tapis a été étudié. Aussi bien au niveau des tapis de NTCs secs que des nanocomposites 1D enrobés, les matériaux constitués de VACNT-50 à l'état recuit sont ainsi ceux présentant les meilleures propriétés (respectivement 27 et 20 W/m.K). Si les propriétés obtenues (diffusivité, conductivité, résistance thermiques) au niveau des tapis de NTCs alignés secs s'avèrent dans l'ensemble comprises dans la gamme de valeurs établies dans la littérature sur ce même type de matériau aux caractéristiques voisines (voir tableau 1.2), les propriétés mesurées au niveau des échantillons nanocomposites 1D dans ce travail de thèse sont à notre connaissance du même ordre de grandeur que les valeurs reportées dans l'état de l'art lorsqu'ils sont constitués de VACNT-25 (bruts et recuits), supérieures d'un facteur deux pour les « tapis de VACNT-50 bruts/époxy » et complètement inédites dans le cas des « tapis de VACNT-50 recuits/époxy » (conductivités thermiques entre trois quatre fois supérieures aux meilleures valeurs actuellement répertoriées, voir tableau 1.3). Gardons à l'esprit qu'à notre connaissance, il s'agit également des premières caractérisations thermiques sur ce type de nanocomposite 1D constitué d'un tapis de VACNT à l'état recuit. Par ailleurs, les valeurs moyennes respectives de conductivité thermique longitudinales des quatre types de tapis de NTCs alignés secs et celles des quatre types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » s'avèrent extrêmement proches en associant deux à deux chacun des quatre lots de tapis de VACNT sec avec son lot correspondant de tapis de VACNT enrobé par une matrice époxy (cf. figure 5.21 (a)-(b) et 5.24 (b)). Cela est autant le cas en termes absolus que relatifs (les uns vis-à-vis des autres), ce qui signifie que l'incorporation de matrice époxy au sein du tapis permet

quasiment de compenser le caractère isolant de l'air empêchant en partie les tapis de NTCs alignés de conduire aussi bien que des NTCs individuels.

En outre, un modèle reposant sur une loi des mélanges appliquée à un matériau parfaitement orthotrope et dense est proposé afin de pouvoir estimer les valeurs de diffusivité et de conductivité thermiques des NTCs individuels constituant chaque type de tapis de VACNT et de nanocomposite 1D « tapis de VACNT / époxy ». Les valeurs obtenues (déterminées à partir de valeurs expérimentales) montrent que si les NTCs issus des tapis ayant subi au préalable un recuit à haute température possèdent des valeurs moyennes supérieures à ceux des NTCs bruts (à diamètre externe équivalent), les VACNT-25 possèdent en revanche des propriétés de conduction thermiques plus élevées que celles des VACNT-50 (pour une structure cristalline équivalente). De plus, on constate que la matrice époxy joue un rôle néfaste sur la conduction thermique étant donné qu'il existe un ordre de grandeur de différence entre les valeurs moyennes de diffusivité et de conductivité thermique des NTC individuels recouvert de matrice (quelques dizaines de mm^2/sec et de W/m.K) et celles de NTCs juste entouré d'air (quelques centaines de mm^2/sec et W/m.K).

Par ailleurs, la comparaison des propriétés des composites « NTCs aléatoirement dispersés / RTM 6 » et celles des composites « tapis de VACNT / RTM 6 » à teneurs volumiques en NTCs identique montre que l'orientation anisotrope des NTCs est également un facteur-clé permettant une nette amélioration des propriétés thermiques dans une direction donnée (effet bénéfique de l'alignement). L'influence de la température est également investiguée et montre que la diffusivité et la résistance thermique diminuent de façon linéaire avec la température, tandis qu'à l'inverse la conductivité thermique augmente quasi-linéairement dans le cas des matériaux constitués de VACNT-50 ; cela est aussi vrai pour les tapis de NTCs alignés que pour les nanocomposites 1D, avec des valeurs de conductivités thermiques atteignant respectivement 50 et 20 W/m.K à des températures supérieures ou égale à l'ambiante. Enfin, une méthode de détermination avec contact (le Hot Disk) des propriétés thermiques a permis de déterminer les composantes longitudinales et transverses de la conductivité thermique des différents types de composites « tapis de NTCs alignés bruts / époxy ». La composante longitudinale est comparée aux valeurs mesurées selon la méthode de flash laser, et conduit à des valeurs très voisines respectivement pour chacun des deux types de nanocomposites 1D (les VACNT-50 brut/époxy et les VACNT-25 bruts/époxy), ce qui démontre à la fois la fiabilité des mesures ainsi que la complémentarité des deux techniques employées. La conductivité thermique transverse des ces mêmes nanocomposites 1D s'avère quant à elle égale à celle des systèmes époxy dépourvus de charges conductrices, ce qui renforce l'importance de l'alignement sur la conduction thermique précédemment mise en évidence.

Dans l'optique d'améliorer encore les propriétés de conduction thermique des nanocomposites 1D dans la direction longitudinale à l'axe principal d'alignement des NTCs, une stratégie consisterait donc à élaborer par CVD un tapis de NTCs aux diamètres externes les plus faibles possibles (si possible des mono-feuillets) et en même temps les plus rapprochés les uns des autres de façon à obtenir une teneur volumique en NTCs la plus élevée possible, puis à les recuire à 2 000 °C de manière à exacerber la conduction thermique. Pinault et al. montrent en effet qu'imposer une température de recuit supérieure n'améliore que très peu la structure [Pinault, 2005c]. Ceci est une perspective qui découle logiquement des résultats obtenus compte-tenu que les propriétés thermiques des VACNT-25 individuels s'avèrent nettement supérieures à celles des VACNT-50 (pour un état donné de la structure cristalline), qu'une augmentation de la fraction volumique en NTCs a un rôle bénéfique sur la conduction de même qu'un traitement thermique à haute température. Au niveau de la matrice d'imprégnation destinée à remplir l'espace inter-tube sur toute l'épaisseur du tapis poreux, une matrice carbone (plus conductrice qu'une matrice organique) permettrait d'augmenter la conductivité thermique longitudinale du nanocomposite 1D. De fait les deux pistes proposées à la section 5.4 pour améliorer les propriétés mécaniques sont également pertinentes dans le cas des propriétés thermiques, à savoir soit densifier le tapis par CVI à partir de précurseurs carbonés en phase gazeuse

via des cycles de durée importante, soit réaliser des cycles successifs d'imprégnation-pyrolyse au moyen de matrices organiques de façon à combler l'espace intertube par une matrice carbonée conductrice thermique.

Références bibliographiques n°5:

- [Akoshima, 2009] : Megumi Akoshima, Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tetsuya Baba and Motoo Yumura, « Thermal Diffusivity of Single-Walled Carbon Nanotube Forest Measured by Laser Flash Method », *Japanese Journal of Applied Physics*, 48, 2009
- [Bagchi, 2006]: Aniruddha Bagchi, Seiichi Nomura, « On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites », *Composites Science and Technology*, 66, 11–12, 1703–1712, 2006
- [Battaglia, 2012] : Jean-Luc Battaglia, Vincent Schick, Clément Rossignol, Olivier Fudym, Helcio R.B. Orlando, Pedro Henrique A. Nóbrega, « Global estimation of thermal parameters from a picoseconds thermoreflectometry experiment », *International Journal of Thermal Sciences*, 57, 17–24, 2012
- [Boyer, 2013] : Thèse de François Boyer, « Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbone: caractérisations mécanique et électrique », Université Toulouse III - Paul Sabatier, Génie Mécanique et Mécanique des Matériaux, 2013
- [El Sawi, 2010]: Thèse de doctorat d'Ihab El Sawi, "Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux", Université Toulouse III - Paul Sabatier (Génie Mécanique et Mécanique des Matériau), 2010
- [Ferrari, 2000] : A.C. Ferrari & J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra if disordered and amorphous carbon », *Physical Review B*, 61, 20, 14 095-14 107, 2000
- [Gao, 2013] : Y. Gao, A.M. Marconnet, R. Xiang, S. Maruyama, K.E. Goodson, « Heat Capacity, Thermal Conductivity, and Interface Resistance Extraction for Single-Walled Carbon Nanotube Films Using Frequency-Domain Thermoreflectance », *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 3, 9, 1524-1532, 2013
- [Garcia, 2006] : Thesis Enrique J. Garcia, « Characterization of composites with aligned carbon nanotube CNTs as reinforcement », University of Saragossa, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2006
- [Garcia, 2007]: E.J. Garcia, A. John Hart, Brian L. Wardle, and Alexander H. Slocum, "Fabrication and nanocompression testing of aligned carbon-nanotube-polymer nanocomposites", *Advanced Materials*, 19, 2151-2156, 2007
- [Gong, 2004a]: Qian-ming Gong, Zhi Li, Dan Li, Xiao-dong Bai, Ji Liang, "Fabrication and structure: a study of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites", *Solid State Communications* 131, 399–404, 2004
- [Gong, 2004b]: Qian-ming Gong, Zhi Li, Xiao-dong Bai, Dan Li, Yun Zhao, Ji Liang, "Thermal properties of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites", *Materials Science and Engineering A* 384, 209-214, 2004
- [Huard, 2014] : Mickael Huard, Florent Roussel, Stéphan Rouzière, Stéphanie Patel, Mathieu Pinault, Martine Mayne-L'Hermite, Pascale Launois, « Vertically Aligned Carbon Nanotube-Based Composite: Elaboration and Monitoring of the Nanotubes Alignment », *Journal of Applied Polymer*, 131, 1, 39730, 2014
- [Ivanov, 2006]: Ilia Ivanov, Alexander Puretzky, Gyula Eres, Hsin Wang, Zhengwei Pan, Hongtao Cui, Rongying Jin, Jane Howe and David B. Geohegan, "Fast and highly anisotropic thermal transport through vertically aligned carbon nanotube arrays", *Applied Physics Letters*, 89, 223110, 2006

- [Kaul, 2012]: Kaul P.B., Bifano M.F.P. and Prakash V., "Multifunctional carbon nanotube–epoxy composites for thermal energy management", *Journal of Composite Materials*, 47(1): 77-95, 2012
- [Lin, 2012]: Lin Wei, Shang Jintang, Gu Wentian, C.P. Wong, « Parametric study of intrinsic thermal transport in vertically aligned multi-walled carbon nanotubes using a laser flash technique », *Carbon*, 50, 4, 1591-1603, 2012
- [Massard da Fonseca, 2014]: Henrique Massard da Fonseca, Helcio Rangel Barreto Orlande, Olivier Fudym & Francisco Sepúlveda, « A statistical inversion approach for local thermal diffusivity and heat flux simultaneous estimation », *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, 11, 2, 170-189, 2014
- [Natarajan, 2015]: Bharath Natarajan, Noa Lachman, Thomas Lam, Douglas Jacobs, Christian Long, Minhua Zhao, Brian L. Wardle, Renu Sharma and J. Alexander Liddle, "The Evolution of Carbon Nanotube Network Structure in Unidirectional Nanocomposites Resolved by Quantitative Electron Tomography", *ACS Nano*, 9, 6, 6050–6058, 2015
- [Pinault, 2005c]: Thèse Mathieu Pinault, « Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosols : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2005
- [Pradère, 2004]: Thèse de Christophe Pradère, "Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température", Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Centre de Bordeaux) - Spécialité Mécanique – Energétique, 2004
- [Robertson, 2002]: J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37, 4, 129-281 (153), 2002
- [Sbaï Benchikh, 2005]: Thèse de Nadia Sbaï Benchikh, « Nanostructured amorphous carbon doped with nickel and tantalum : Characterization and Synthesis by femtosecond pulsed laser deposition », Material chemistry. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2005
- [Sihn, 2008]: Sihn S., Ganguli S., Roy A.K., Qu L., Dai L., "Enhancement of through-thickness thermal conductivity in adhesively bonded joints using aligned carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, 68, 658–665, 2008
- [Stein, 2013a]: Itai Y. Stein, Hanna M. Vincent, Stephen A. Steiner III, Elena Colombini, and Brian L. Wardle, "Processing and mechanical property characterization of aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites" (proceeding), 54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC - Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference 8-11/04/2013, Boston, Massachusetts
- [Stein, 2013b]: Itai Y. Stein, « Synthesis and characterization of next-generation multifunctional material architectures: aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites », Master thesis of Science in Mechanical Engineering, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 2013
- [Stein, 2014]: Itai Y. Stein, Brian L. Wardle, "Morphology and processing of aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites", *Carbon*, 68, 807–813, 2014
- [Xie, 2007]: Xie Huaqing, Cai An, Wang Xinwei, « Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays », *Physics Letters A* 2007; 369, 1-2, 120-123

Conclusion générale et perspectives

Des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés d'épaisseur millimétrique ont été synthétisés selon la technique de CVD d'aérosols liquides. Pour cela, un équipement de CVD de grande dimension a été utilisé afin d'obtenir des tapis de taille variable (15 x 15 mm, 120 x 50 mm, 250 x 50 mm). Une étape d'ajustements techniques dans le but d'obtenir une quantité suffisante d'échantillons d'épaisseur millimétrique a été réalisée. En jouant sur les conditions expérimentales, notamment la nature du gaz porteur et la température de synthèse, trois types de tapis aux caractéristiques variables ont pu être élaborés: les VACNT-50 obtenus à 850 °C en utilisant l'argon comme gaz porteur, les VACNT-50 obtenus à 800 °C en recourant à un mélange d'argon avec 10 % vol. d'hydrogène, et les VACNT-25 obtenus à 800 °C sous une atmosphère d'argon avec 30 % vol. d'hydrogène. De plus, un traitement thermique à haute température (2000 °C sous argon) a permis d'améliorer la qualité cristalline des NTCs en réduisant la proportion de carbone désorganisé ainsi que les défauts structuraux. Ces trois types de tapis présentent des épaisseurs supérieures ou égales à 1,5 mm et des densités surfaciques en nombre de NTC comparables, alors que leurs autres caractéristiques (masse volumique, diamètre externe moyen des NTCs, teneur volumique moyenne en NTC, distance intertube moyenne, qualité structurale des NTC) s'avèrent différentes.

Les matériaux composites élaborés à partir de ces tapis de nanotubes alignés et une matrice époxy (appelés nanocomposites 1D) ont été préparés selon deux voies d'imprégnation afin de combler l'espace intertube vide par une résine époxy. Chacune de ces voies met en œuvre des systèmes époxy différents mais présentant des propriétés très voisines. Pour des raisons pratiques, la voie liquide a été privilégiée pour les tapis de NTC alignés de faibles dimensions (15 x 15 mm) tandis que l'infusion a été essentiellement dédiée aux échantillons de plus grande surface. À l'issue d'un polissage à l'état miroir, ces nanocomposites 1D ont été caractérisés sur le plan physico-chimique au même titre que chacune de leurs matrices époxy (et que chaque type de tapis synthétisés au préalable). Ainsi, nous avons montré que l'ensemble des nanocomposites 1D obtenus étaient denses et entièrement infiltré (à l'exception des cœurs centraux des NTCs représentant un volume très limité), que le degré d'avancement des différents systèmes époxy était relativement proche de 1.0 et que l'alignement des NTCs des tapis secs était qualitativement conservé. Dans une optique comparative, des composites constitués de NTC-25 aléatoirement répartis issus des tapis de NTC alignés et de teneur volumique en NTC comparable à celle des nanocomposites 1D « tapis de VACNT-25/époxy » ont également été élaborés.

Les propriétés mécaniques et thermiques ont ensuite été mesurées sur l'ensemble des matériaux composites de manière à déterminer l'effet des caractéristiques des tapis de NTCs verticalement alignés et des NTCs les constituant sur le comportement mécanique et thermique de ces matériaux, ainsi qu'à identifier l'apport des NTCs à la matrice époxy. En particulier, la plupart des propriétés ont été aussi bien sondées au niveau des deux faces planes (perpendiculairement au plan du composite dans la direction longitudinale à l'axe principal des NTC) que sur leur tranche (dans le plan du composite dans la direction transverse à l'axe principal des NTC).

Les propriétés mécaniques de surface ont été mesurées par indentation, et en volume à la fois par compression dans l'axe des nanotubes ainsi que par le biais de la technique des ultrasons. Ainsi, il a été montré que la fraction volumique en NTC joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés mécaniques et notamment lorsque l'axe de sollicitation est parallèle au grand axe des NTC alignés. Par rapport aux systèmes époxy dépourvus de NTCs alignés, les composantes longitudinales des nanocomposites 1D s'avèrent notamment améliorées d'un facteur :

... compris entre deux et trois en indentation surfacique sur les faces du dessus de composites VACNT-50 / époxy (module et dureté),

... supérieur ou égal à quatre par caractérisation volumique aux ultrasons, et ce quel que soit le type de composite VACNT/époxy considéré (module élastique).

Néanmoins, les essais d'indentation au niveau des faces du dessous et ceux de compression statique dans la direction longitudinale à l'axe des NTCs montrent que des études plus approfondies sont nécessaires afin de pouvoir conclure de manière plus rigoureuse quant au caractère réellement renforçant des NTC au sein de matrices époxy. Les propriétés mécaniques dans l'axe transverse à celui des NTC s'avèrent quant à elles intermédiaires entre celles des matrices non chargées et celles correspondant à l'axe longitudinal des composites, avec des différences notables en gain relatifs selon que l'on considère les paramètres surfaciques ou volumiques, ou des composites constitués de tapis de VACNT-25 ou de VACNT-50. Si l'on compare à présent les propriétés mécaniques mesurées au niveau des nanocomposites 1D atteintes avec celles d'autres types de matériaux composites répandus tels que des empilements isotropes de nappes de tissus de fibres de carbone imprégnés par une matrice époxy (module élastique de plusieurs dizaines de GPa, contrainte à la rupture de plusieurs dizaines à centaines de MPa) ou même à celles des alliages d'aluminium que le projet ARCON vise à terme à remplacer (module élastique de l'ordre de 67-76 GPa, contrainte à la rupture s'étendant de 100 à 300 MPa), les matériaux étudiés ici sont loin d'atteindre de telles valeurs, mais il faut garder à l'esprit que l'on recherche avant toute chose un compromis entre plusieurs types de propriétés étant donné que le caractère multifonctionnel est ici le critère majeur à atteindre.

Les propriétés optiques et thermiques ont été mesurées en volume au niveau des différents types de tapis de VACNT secs et de composites « NTCs (dispersés et alignés) / époxy » de manière à accéder à l'émissivité, à la chaleur spécifique, ainsi qu'à la diffusivité, à la conductivité et à la résistance thermique moyenne de chacun (principalement à température ambiante). Concernant tout d'abord les composites constitués de NTCs aléatoirement répartis, les résultats démontrent qu'aucune amélioration des propriétés thermiques n'est constatée sur ce type de matériau isotrope (par rapport à celle des systèmes époxy isolants thermiques). En revanche pour les nanocomposites 1D, les valeurs de diffusivité et de conductivité thermique longitudinales atteintes transversalement au plan des composites s'avèrent supérieures d'un à deux ordres de grandeur comparées à celles des systèmes époxy dépourvus de charges conductrices. A teneur volumique en NTC et structure cristalline équivalente, et au même titre que dans le cas des propriétés mécaniques, cela met en évidence l'apport bénéfique de l'alignement des NTC sur l'amélioration des propriétés de conduction thermique des composites « NTCs/époxy » (par rapport au cas où les NTCs se trouvent dispersés). En termes de propriétés thermiques des tapis de VACNT secs et des nanocomposites 1D « tapis de VACNT / époxy », la fraction volumique en NTC ainsi que la qualité cristalline des NTCs sont les deux facteurs-clés permettant d'exacerber de façon indépendante la diffusivité et la conductivité thermique longitudinale (notamment par rapport à celles respectives des systèmes époxy dépourvus de charges conductrices ou constitués de NTC aléatoirement dispersés), et par conséquent de réduire la résistance thermique surfacique de manière significative. Les meilleures valeurs de diffusivité et de conductivité thermique longitudinales sont respectivement de l'ordre de $13 \text{ mm}^2/\text{sec}$ et de 20 W/m.K , ce qui représente à notre connaissance des valeurs à l'heure actuelle inégalées pour un nanocomposite 1D à matrice organique (entre trois et quatre fois supérieure à celle de la littérature). Néanmoins, il faut garder à l'esprit que cet apport considérable des tapis de NTCs verticalement alignés à l'état recuit sur les propriétés thermiques des nanocomposites 1D conduit à des valeurs de conductivité thermique intrinsèques et spécifiques respectivement sept et trois fois inférieures à celles actuellement atteintes par des alliages d'aluminium.

Les propriétés thermiques longitudinales théoriques moyennes des NTCs individuels issus des tapis secs et des nanocomposites 1D ont également été calculées au moyen d'une loi des mélanges, et ont permis de démontrer que la présence d'une matrice époxy en contact avec les feuillets externes des NTCs entraîne une diminution d'un ordre de grandeur de la diffusivité et de la conductivité thermique longitudinale lorsque le NTC en question passe d'une configuration où il se trouve en contact avec d'autres NTC dans un environnement constitué d'air (tapis sec), et celle où il se trouve dans une configuration avec un nombre de contacts intertubes similaire dans un enrobage de matrice époxy (composite « tapis de NTC alignés/époxy »). Cela confirme ainsi le rôle prépondérant du feuillet externe des NTC sur la propagation des phonons, laquelle semble avoir lieu de façon moins efficace lorsqu'une matrice époxy isolante les recouvre complètement. Dans le premier cas des NTC constituant un tapis sec, il faut

noter que l'on retrouve bien les valeurs mesurées issues de la littérature au niveau d'un nanotube isolé (comprises entre quelques centaines et milliers de W/m.K pour la conductivité thermique longitudinale). Par ailleurs, il a été établi que plus les NTCs sont constitués d'un nombre limité de parois enroulées pour un état cristallin donné, meilleures sont les propriétés thermiques, ce qui tend à confirmer le rôle limitant de la diffusion inter-feuillets.

De nombreuses questions restent encore en suspens concernant la perméabilité (transverse et longitudinale) de ce type de nanomatériaux poreux ainsi que sur les différences et points communs existant avec l'imprégnation d'un ensemble de fibres carbonée alignées de dimension micrométrique (mèche ou tissu unidirectionnel de fibres de carbone par exemple). Aussi, en termes de perspectives, il serait intéressant d'étudier de manière approfondie les mécanismes d'infiltration de la résine au sein d'un tel réseau de pores nanométriques et orientés. Des mesures locales d'écoulement de la résine en surface et dans l'épaisseur des tapis pourraient notamment être réalisées en utilisant un MEB environnemental afin de pouvoir modéliser plus précisément l'écoulement de la résine, notamment selon un modèle de type Darcy.

De plus, des essais réalisés par nanotomographie X au sein de petits échantillons composites « tapis de NTC verticalement alignés / matrice époxy » à une résolution inférieure à la dimension du diamètre externe moyen des NTC du tapis enrobé pourraient être mis en œuvre afin de sonder l'interface éventuelle existant entre le feuillet externe des NTC et la matrice. Cela permettrait de vérifier que la seule porosité résiduelle correspond à la contribution de l'ensemble des cœurs centraux non infiltrés des NTCs, de manière complémentaire à la méthode employée au chapitre 4 (section 4.3.2). Etant donné que la nature de l'interface avec la paroi centrale de chaque NTC peut non seulement être considérée comme l'un des facteurs déterminants de la diffusion et de la conduction thermique, et qu'elle joue un rôle important sur les propriétés mécaniques d'adhésion, il est d'autant plus légitime de la définir (comme il est très souvent crucial d'accéder à l'interface existant entre des fibres micrométriques et la matrice les enrobant afin d'expliquer les propriétés du composite sollicité). Pour cela des premiers contacts établis avec la société NOVITOM, une société de services et d'expertise dédiée à l'inspection 3D haute résolution et à l'analyse par micro-imagerie synchrotron de tous types de matériaux basée à Grenoble, permettent d'envisager des caractérisations au moyen d'un rayonnement synchrotron comme celui de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à une résolution très faible pouvant descendre jusqu'à quelques nanomètres.

Par ailleurs des mesures par contact au Hot Disk pourraient également être réalisées sur chacune des faces (polies à l'état miroir) de nanocomposites 1D constitués de différents types de **tapis à l'état recuit** afin :

- de vérifier les tendances établies au flash laser ayant démontré une amélioration assez nette des propriétés de conductivité thermique longitudinale par rapport aux composites constitués de tapis de NTC alignés à **l'état brut** ;
- de retrouver des valeurs de propriétés thermiques absolues proches de celles mesurées par flash laser ;
- de voir si les valeurs résultantes s'avèrent également plus élevées lorsque les faces du dessous des différents types de nanocomposites 1D accolées les unes aux autres sont en contact avec la sonde de mesure que lorsqu'il s'agit des faces du dessus.

En outre si l'on reprend l'approche présentée dans l'introduction générale concernant l'élaboration d'un composite sandwich « nappe de tissu de fibre de carbone – tapis de VACNT – nappe de tissu de fibres de carbone » à partir duquel on souhaite atteindre une conductivité thermique transverse au plan du matériau voisine de 140 W/m.K à température ambiante, on peut dire de ce travail de thèse qu'il a permis de déterminer les propriétés thermiques du cœur (ou de l'âme) de ce matériau. Au vu des valeurs de conductivité thermiques longitudinales mesurées supérieures à 20 W/m.K pour les nanocomposites 1D les plus conducteurs ainsi que ses propriétés mécaniques prometteuses (module élastique longitudinal supérieur à 10 GPa), il est légitime d'affirmer que les matériaux constitués de tapis de NTCs verticalement alignés et imprégnés par une matrice organique ont un potentiel significatif pour pouvoir être intégrés au sein de matériaux hybrides conducteurs tels que des matériaux

sandwich (possédant typiquement une peau en aluminium) [Zeng, 2010]. De plus, ils pourraient également remplacer certains composites anisotropes à matrice organique utilisés à l'heure actuelle, qu'ils soient constitués ou pas de fibres.

Néanmoins, les conductivités thermiques longitudinales (par rapport à l'axe des NTCs) atteintes des nanocomposites 1D constitués de tapis de NTCs alignés restent pour le moment inférieures à l'objectif visé (soit sept fois plus faibles que celles des alliages d'aluminium) avant même d'incorporer des nappes de fibres de carbone et de la résine organique supplémentaire sur chacune des faces du tapis. Voilà pourquoi il est avant tout nécessaire d'investiguer différentes stratégies au stade des nanocomposites 1D afin de davantage exacerber leur conductivité thermique longitudinale ainsi que d'autres propriétés mécaniques, électriques, thermiques et électromagnétiques en vue d'une intégration potentielle au sein de structures multifonctionnelles anisotropes.

En plus d'imposer aux tapis de VACNT un traitement thermique systématique à 2 000 °C sous argon avant leur infiltration par une quelconque matrice, une première piste évoquée pour améliorer de manière simultanée les propriétés mécaniques et thermiques de composites constitués d'un tapis de NTC alignés d'épaisseur millimétrique consisterait à augmenter le nombre de sites de nucléation (via le dépôt d'un nombre plus important de nanoparticules catalytiques) lors de la synthèse en imposant une fréquence d'injection plus élevée pour l'aérosol liquide. Comme suggéré dans les travaux de Landois et al., cela permettrait en effet d'induire une vitesse d'alimentation en ferrocène plus élevée laquelle donnerait naissance à un nombre plus grand de petites particules, tout en conservant les autres conditions expérimentales inchangées [Landois, 2015]. De cette façon il serait possible d'augmenter d'une part la densité surfacique en nombre de NTC des tapis et de diminuer d'autre part le diamètre externe des NTCs (et donc le nombre de feuillettes moyen les constituant), et ainsi d'augmenter les valeurs de teneur volumique en NTCs pour les tapis secs et les nanocomposites 1D qui en découleront. Cette approche est particulièrement intéressante pour les tapis de VACNT-50 et VACNT-25 synthétisés sous hydrogène à 800 °C, car ces conditions permettraient une décomposition du ferrocène plus importante, la génération d'un plus grand nombre de petites particules catalytiques, et donc une augmentation concomitante de la densité surfacique en nombre de NTCs et de la fraction volumique en NTCs (plus élevées que dans le cas de synthèses sous argon seul). Dans cette optique, les travaux de Castro et al. semblent démontrer qu'incorporer davantage que 30 % d'hydrogène en volume au sein d'une atmosphère de synthèse d'argon à 800 °C ne permet pas de diminuer le diamètre externe moyen des NTCs à des valeurs inférieures à 20-25 nm [Castro, 2013]. Une des solutions pour pallier cette limite serait de remplacer l'argon par de l'hélium, un gaz de densité bien plus faible susceptible de davantage limiter les collisions entre les nanoparticules vaporisées issues de l'aérosol et donc la coalescence entre celles-ci de façon à diminuer leur taille moyenne. Or comme le diamètre de ces dernières est quasiment égal à celui des NTCs auquel ils donnent naissance via une germination homogène en phase vapeur [Pinault, 2005a], [Castro, 2009], on peut supposer qu'effectuer des synthèses sous une atmosphère constituée d'hélium/H₂ (à un taux d'hydrogène restant à optimiser) et à une température de synthèse de 800 °C a une probabilité assez forte de conduire à des tapis dont les diamètres externes sont inférieurs à 15-20 nm. Cette hypothèse est en partie vérifiée par les travaux de Landois et al. qui établit une diminution assez spectaculaire du diamètre externe moyen de tapis synthétisés de 50 à 30 nm lorsque l'hélium est substitué à l'argon, à un débit, une température de synthèse (850 °C) et une concentration de ferrocène diluée dans du toluène (2,5 % en masse) tous trois inchangés [Landois, 2015].

Cette stratégie pourrait sans doute permettre d'atteindre voire de dépasser la teneur volumique moyenne élevée des VACNT-50 obtenus sous argon à 850 °C pour les tapis de VACNT-50 et/ou de VACNT-25 synthétisés sous hydrogène/hélium à 800 °C à une fréquence d'injection plus élevée. Par conséquent, un débit d'injection plus élevé de l'aérosol (supérieur à 20 Hz) pourrait indirectement conduire à exacerber la conduction thermique à travers le plan des nanocomposites 1D constitués de nombreux canaux conducteurs possédant un nombre de feuillettes de graphène très réduit. En considérant les travaux relatifs aux tapis de faibles diamètres externe moyens (inférieurs à 10 nm) densifiés mécaniquement mentionnés au chapitre 1 (voir sections 1.4.1.4 et 1.4.2.1), il faut tout de même garder à l'esprit que la limite expérimentale consistant à faire se rapprocher mutuellement les NTCs d'un tapis les

uns vis-à-vis des autres sans dommage correspond dans la littérature à une teneur volumique en NTC de l'ordre de 20 % (y compris dans les études mettant en œuvre une densification mécanique biaxiale). En outre, ce scénario reposant sur l'augmentation de la densité surfacique en nombre de NTC est susceptible de conduire à une dégradation des propriétés thermiques dans le cas où un nombre de contacts intertubes croissant génère des résistances thermiques de contact importantes susceptibles d'entraîner une chute de la conductivité thermique longitudinale.

Par ailleurs, ce travail de recherche a permis l'imprégnation complète des différents types de tapis de VACNT synthétisés à partir de trois nuances de systèmes époxy : il serait alors également intéressant de chercher à infiltrer ceux-ci avec d'autres natures de matrice. Ainsi dans le cadre d'une tenue à la température et au feu plus importante en reléguant au second plan les aspects liés aux propriétés thermiques ou mécaniques, l'ajout de résines à température de transition vitreuse élevée de type polyimide, cyanate ester ou phénolique/phénol-formaldéhyde au sein de tapis de VACNT alignés et denses pourrait également être investiguée. L'utilisation de matrices de nature thermoplastique (PEEK, polyamide, polyéthylène, polystyrène) à la viscosité bien plus élevée que celle de matrices thermodurcissables s'avère quant à elle bien plus délicate pour densifier de manière efficace des tapis de VACNT, ne serait-ce que sur quelques dizaines de micromètres d'épaisseur comme le montrent certains travaux du LEDNA non publiés pour le moment. Des matrices de nature céramique seraient également intéressantes pour combler l'espace inter-tubes des tapis étant donné les propriétés thermiques intéressantes potentiellement atteignables, par exemple avec du carbure de silicium (gamme de diffusivité et de conductivités thermiques respectives de $\{15 - 30 \text{ mm}^2/\text{sec}\}$ et $\{21 - 52 \text{ W/m.K}\}$ relatives à des composites C_f/SiC , $\text{C}_f/\text{PyC-SiC}$ et $\text{C}_f/\text{SiC-Si}$, avec des valeurs encore plus élevées mesurées pour le seul SiC suivant sa cristallinité [Fouquet, 2003]). Malgré cela, la littérature reporte des difficultés de mise en œuvre importantes relatives au procédé d'imprégnation de ce type de matrice céramique, principalement en termes de densification de la préforme « nanoporeuse ». Une matrice carbonée conductrice thermique (typiquement du carbone pyrolytique (PyC)) plus rigide et résistante qu'une matrice organique isolante qui viendrait en support des canaux conducteurs déjà présents est également une option à prendre en considération, autant pour des applications à haute température d'usage (jusqu'à 500 °C sous air) qu'en raison des propriétés mécaniques et thermiques intrinsèques des NTCs et du PyC. La littérature mentionne pour le moment très peu d'études relatives à ce type de composite nanostructuré « tout carbone » (matrice et renfort nanométrique en carbone) à l'exception de ceux de Stein et al. [Stein, 2013b] ; or certains travaux de thèse du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux de Bordeaux (LCTS UMR-5801) font référence à des types de carbone pyrolytique dont les conductivités thermiques longitudinales sont supérieures de deux ordres de grandeur à celles de matrices époxy selon le type de PyC ($12 \text{ à } 35 \text{ W/m.K} \gg 0,20 \text{ W/m.K}$), ainsi qu'à des composites $\text{C}_{\text{fibre}}/\text{PyC}$ dont les valeurs de conductivité thermique dans le plan vont de quelques unités à quelques dizaines de W/m.K (inférieures à 10 W/m.K en transverse) [Fouquet, 2003]. Les valeurs de diffusivité thermique de PyC sont quant à elles comprises entre 7 et $42 \text{ mm}^2/\text{sec}$ à température ambiante [Vallerot, 2004] tandis que celles des composites $\text{C}_{\text{fibre}}/\text{PyC}$ graphitisés s'avèrent incluses dans la gamme $\{20\text{-}50 \text{ mm}^2/\text{sec}\}$ à température ambiante. Contrairement aux composites à matrice thermodurcissable pour lesquels la densification est systématiquement quasi-totale, une contrepartie à l'élaboration de ce type de composite « tapis de VACNT/matrice PyC » est la persistance inévitable d'une porosité intertube significative susceptible d'avoir un effet préjudiciable sur la conduction thermique. Cette porosité peut être très importante (respectivement supérieure à 50 % et 66 % pour des teneurs volumiques en NTC respectives de 1,0 et 10 % d'après les travaux de Stein et al. [Stein, 2013b]) à l'issue de séries successives d'imprégnation-pyrolyse à partir d'une matrice organique, ou plus limitée si de très longs cycles d'infiltration en phase vapeur (CVI) sont imposées à basse pression (inférieure à 10 % en volume pour certains composites C_f/PyC).

Concernant enfin la suite éventuelle du projet ARCON et à la condition de parvenir à de réelles avancées sur les différents points précédemment évoqués, l'étape suivante consisterait dans un premier temps à évaluer les

propriétés électromagnétiques longitudinales des différents types de nanocomposites 1D préparés de grandes dimensions. Puis il serait intéressant de se focaliser sur l'élaboration et l'étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux composites sandwich « tissu de fibres de carbone UD - tapis de VACNT - tissu de fibres de carbone UD » imprégnés par une matrice époxy. La synthèse de tapis de plus grandes dimensions (via une augmentation d'échelle ou « Up-scaling » du procédé de CVD) pourrait enfin être envisagée dans l'optique d'élaborer de **panneaux nanocomposites 1D conducteurs de grand format** (de surface supérieure à 0,15-0,20 m²) et d'épaisseur millimétrique.

Références bibliographiques n°6:

[Castro, 2009] : Thèse Célia Castro, « Mécanisme de croissance de nanotubes de carbones alignés: relation catalyseur-nanotube », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2009

[Fouquet, 2003] : Thèse de Stéphanie Fouquet, « Comportement tribologique de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice céramique dans le système Si-C », Université Bordeaux 1, Physico-chimie de la matière condensée, ED de Sciences chimiques, 2003

[Landois, 2015] : P. Landois, M. Pinault, S. Rouzière, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L'Hermite, P. Launois, « In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment », Carbon, 87, 246–256, 2015

[Pinault, 2005a]: M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, « Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD », Carbon, 43, 14, 2968-2976, 2005

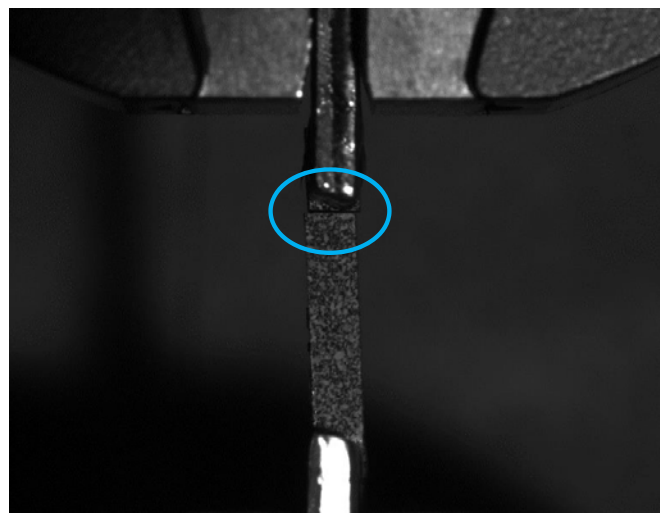
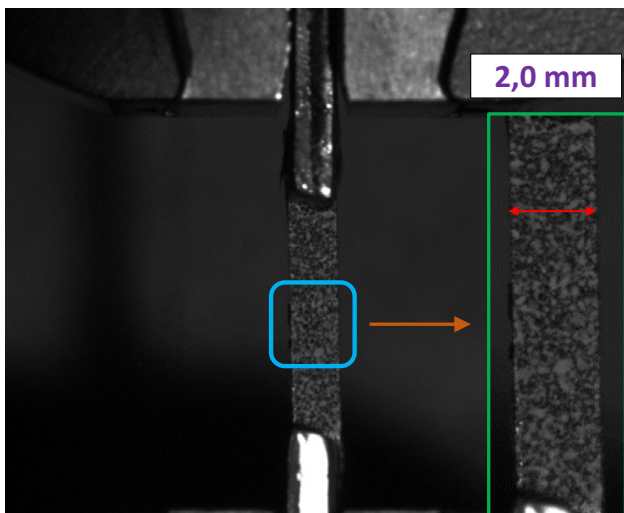
[Stein, 2013b]: Itai Y. Stein, « Synthesis and characterization of next-generation multifunctional material architectures: aligned carbon nanotube carbon matrix nanocomposites », Master thesis of Science in Mechanical Engineering, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 2013

[Vallerot, 2004] : Thèse de Jean-Marie Vallerot, « Matrice de pyrocarbone: Propriétés, structure et anisotropie optique », Université Bordeaux 1, Physico-chimie de la matière condensée, ED de Sciences chimiques, 2004

[Zeng, 2010] : Y.Zeng, L. Ci, B.J. Carey, Robert Vajtai and P.M. Ajayan, « Design and Reinforcement: Vertically Aligned Carbon Nanotube-Based Sandwich Composites », ACS Nano, 4, 11, 2014

Annexes

Annexes



l'éprouvette, elle ne s'étend pas jusqu'aux bords en largeur et elle correspond à une aire réelle approximativement comprise entre 2,0 et 6,0 mm² (voir figure 6.1). Le même travail a été réalisé sur les zones (dites « du bas » et « du haut ») situées à proximité des mors mais étant donné l'hétérogénéité de déformation relativement élevée tout au long de la plupart des éprouvettes étirées, seule la zone située au centre a été arbitrairement considérée.

Etant donné qu'au moins une éprouvette sur deux s'est rompue au niveau des talons parmi toutes celles ayant été étirées (quasiment aucun déchaussement d'éprouvette en revanche), il n'a pas été possible de tenir compte des valeurs de contraintes à la rupture pour chacun des types de matériaux composites. Les valeurs de déformation à la rupture ont été conservées à titre indicatif (voir tableau 6.1) pour bien mettre en évidence le fait que l'apport de NTCs tend à fragiliser la matrice époxy soumise à un effort mécanique.

Afin de valider les résultats obtenus au niveau des composites, une comparaison a été effectuée entre les valeurs mécaniques obtenues au niveau des matrices SICOMIN et RTM 6 (ou SR 1710 Injection / SD 8822) par CIN et celles données par les fournisseurs en traction (pas de données techniques répertoriée pour le système EPON 812). Les valeurs sont disponibles dans le tableau 6.1 ci-dessous :

Tableau 6.1 : Données mécaniques obtenues par corrélation d'images numériques comparées à celles données par le fournisseur.

| Origine des propriétés mécaniques | Type de système époxy | Module élastique de traction (GPa) | Déformation à la rupture (%) |
|--|-----------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Donnée fournisseur | SICOMIN | 3.68 | 3.1 |
| Corrélation d'images numériques | SICOMIN | 3.57 ± 0.06 | 2.48 ± 0.14 |
| Donnée fournisseur | RTM 6 | 2.89 | 3.4 |
| Corrélation d'images numériques | RTM 6 | 3.21 | 3.71 |

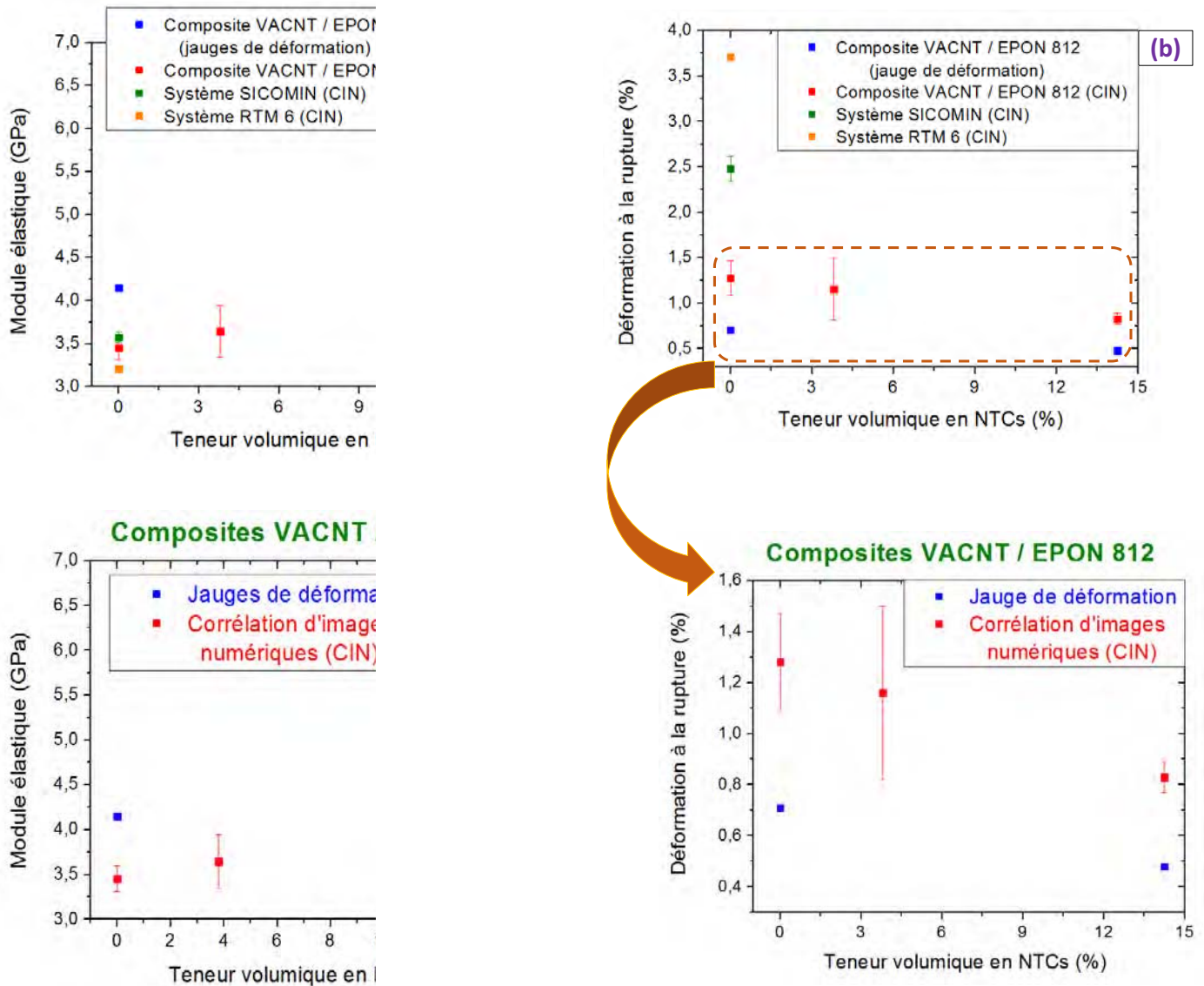
Les valeurs expérimentales déterminées s'avèrent relativement proches de celles fournies par le fabricant, par conséquent la technique de corrélation d'images s'avère relativement fiable.

Par ailleurs des essais identiques auraient été intéressants à réaliser grâce à un mouchetis beaucoup plus fin réalisé à l'aide d'un aérographe (taille de gouttelettes comprise dans la gamme {10 – 90 µm} au lieu de {100 – 600 µm} comme pour le suivi de la compression de mini-piliers composites, malheureusement cela n'a pas pu être fait pour des questions de temps.

Etant donné les dimensions limitées des tapis de NTC alignés synthétisés (épaisseurs maximales comprises entre 3,0 et 5,0 mm) et des nanocomposites 1D qui en découlent (épaisseur maximale de 3,0 mm), les seuls essais mécaniques statiques à une échelle millimétrique réalisés correspondent à des essais de traction sur éprouvettes chargées en tapis de NTCs alignés avec un effort de traction appliqué perpendiculairement à l'axe d'alignement principal des NTCs (suivant les axes $\vec{2}$ ou $\vec{3}$, voir figures 5.1 et 5.2). Des éprouvettes parallélépipédiques de section comprise entre 2,0 et 4,0 mm² et de longueur utile d'environ 12-13 mm ont ainsi été sollicitées en traction sur une machine de modèle Instron 5942. Les déformations ont été suivies de manière indépendante par corrélation d'images numériques (sur au moins cinq éprouvettes correspondant à une fraction volumique en NTCs) et par jauges d'extensométrie (collée au centre de d'une éprouvette d'EPON 812 et de composite VACNT-50 / EPON 812).

La vitesse d'élongation imposée est systématiquement égale à 0,5 mm/min. L'annexe 1 donne tous les détails sur la méthode de corrélation d'images numériques (CIN). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 5.1 (a) et (b) pour les modules (en traction transverse) et allongement à la rupture. A titre de comparaison, les

valeurs obtenues sur des éprouvettes normalisées des trois systèmes époxy employés non chargés (section incluse dans la gamme {2,0 – 4,0 mm²}, longueur utile comprise entre 14 et 34 mm) ont été reportées sur cette même annexe 1 au tableau 6.1. Les résultats sont donnés par rapport à la fraction volumique de NTCs alignés au sein des éprouvettes.



Pour faire le lien avec les précédents résultats (ceux donnés depuis le début de ce chapitre), nous rappelons dans le tableau 6.2 la correspondance entre les différents types de tapis de VACNT et les fractions volumiques en NTCs, ainsi que celles des éprouvettes étirées en question (s'avérant logiquement proches des premières citées).

Tableau 6.2 : teneurs volumiques moyennes des trois principales familles de tapis de VACNT et des éprouvettes étirées en traction transverse.

| Type de composites « tapis de NTCs alignés / époxy » | Teneur volumique moyenne ou exacte en NTCs (%) |
|--|--|
| Tapis de VACNT-50 n°1 (100 % argon à 850 °C) / époxy | 13,6 ± 2,6 |
| Tapis de VACNT-50 n°2 (10 / 90 % H ₂ / argon à 800 °C) / époxy | 9,3 ± 2,0 |
| Tapis de VACNT-25 (30 / 70 % H ₂ / argon à 800 °C) / époxy | 3,7 ± 1,5 |
| Eprouvettes composites tapis de VACNT-50 n°1 / époxy étirées | 14,2 |
| Eprouvettes composites tapis de VACNT-25 / époxy étirées | 3,8 |

Les résultats de la figure 6.2 (a) pour les modules élastiques mettent en évidence un accroissement de ces derniers avec l'augmentation de la teneur volumique de NTCs. Ce gain peut atteindre plus de 45 % pour les nanocomposites constitués de VACNT-50 (ψ vol. NTCs = 14,2 %) avec un module passant de 4,15 GPa pour le système RTM 6 non chargé à 6,05 GPa pour le même système constitué d'un tapis de VACNT-50 (mesure au centre de l'éprouvette avec les jauges de déformation). L'augmentation déterminée par CIN s'avère quant à elle plus limitée de 3,45 à 4,72 GPa (gain relatif d'environ 37 %). Handlin et al. obtiennent des gains du même ordre de grandeur sur des matériaux similaires (teneurs volumiques en NTCs du même ordre de grandeur (3.9, 5.8, 9.8, 11.0 et 17.9 vol. % en NTCs)) avec une mesure du déplacement local également effectué par corrélation d'images numériques [Handlin, 2013a et 2013b]. Dans leurs travaux, le module élastique moyen passe ainsi de seulement 2,9 à 3,8 GPa dans le sens transverse à l'axe des NTCs (gain relatif de 31,0 %) alors qu'il se trouve amélioré d'environ 3,1 à 6,4 GPa dans le sens longitudinal (gain relatif de 106,5 %) lorsque la teneur volumique en NTCs est augmentée par densification mécanique de 0 à 17,9 vol. % en NTCs. Cela est plutôt cohérent car dans le sens transverse à l'axe des NTCs, on sonde de manière quasi-exclusive la résistance de la liaison entre la matrice époxy et l'ensemble des NTCs individuels constituant le tapis de NTCs sans tirer parti de l'alignement de ces derniers dans une configuration longitudinale (même principe que dans le cas d'un composite constitué de plis unidirectionnels en termes d'anisotropie des propriétés mécaniques).

De façon contraire, l'introduction de NTCs sous la forme de tapis dans la matrice EPON 812 génère une chute de l'allongement à la rupture des éprouvettes qui diminue avec la présence des NTCs de 0,71 à 0,48 % avec les mesures par jauges d'extensométrie, et de 1,28 à 0,83 % par CIN (soit une diminution relative de 30 à 35 %). La présence de NTCs contribue ainsi à fragiliser la matrice. Ce sont là des résultats devenus classiques tant ils ont été reportés au niveau de composites à NTCs aléatoirement dispersés dans la littérature [Boyer, 2013]. Ces deux techniques comparatives de mesure indirecte mises en œuvre (la première par CIN sans contact via le suivi optique du champ de déplacement moyen des gouttelettes constituant une zone d'intérêt de quelques millimètres carrés (fenêtre de corrélation) d'une face d'éprouvette, la seconde avec contact via la variation de résistance d'une jauge d'extensométrie au contact d'une zone très locale de l'éprouvette) ne conduisent pas aux mêmes valeurs absolues étant donné leurs différences, mais le fait que leurs tendances respectives soient identiques avec la teneur volumique en NTCs atteste de leur fiabilité.

Annexe 2 : Vitesses de propagation ultrasonores et constantes d'élasticité du tenseur de rigidité déterminées au contact et par immersion au niveau de composites « tapis de NTCs alignés / époxy »

Tableau 6.3 : Vitesses de propagation ultrasonores (en m/sec) mesurées au contact sur les différents échantillons.

| Composite 1D | V ₁₁ | V ₂₂ | V ₃₃ | V ₂₃ | V ₁₃ | V ₁₂ |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| VACNT-50 / EPON 812 | 3 935 | 2 181 | 2 198 | 1 182 | 1 349 | 1 360 |
| VACNT-25 / RTM 6 | 3 194 | 2 144 | 2 221 | 1 103 | 1 268 | 1 294 |
| VACNT-50 / RTM 6 | 3 505 | 2 223 | 2 196 | 1 126 | 1 288 | 1 299 |

Tableau 6.4 : Constantes d'élasticité (en GPa) identifiées par mesure au contact sur les différents échantillons (propres à une symétrie orthotrope).

| Composite 1D | C ₁₁ | C ₂₂ | C ₃₃ | C ₄₄ | C ₅₅ | C ₆₆ |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| VACNT-50 / EPON 812 | 21,4 ± 9,8 | 6,6 ± 0,3 | 6,7 ± 0,3 | 1,9 ± 0,1 | 2,5 ± 0,4 | 2,6 ± 0,5 |
| VACNT-25 / RTM 6 | 12,2 ± 2,7 | 5,5 ± 2,1 | 5,9 ± 1,4 | 1,5 ± 0,3 | 1,9 ± 0,2 | 2,0 ± 0,2 |
| VACNT-50 / RTM 6 | 14,9 ± 3,6 | 6,0 ± 2,4 | 5,9 ± 1,2 | 1,5 ± 0,3 | 2,0 ± 0,2 | 2,0 ± 0,2 |

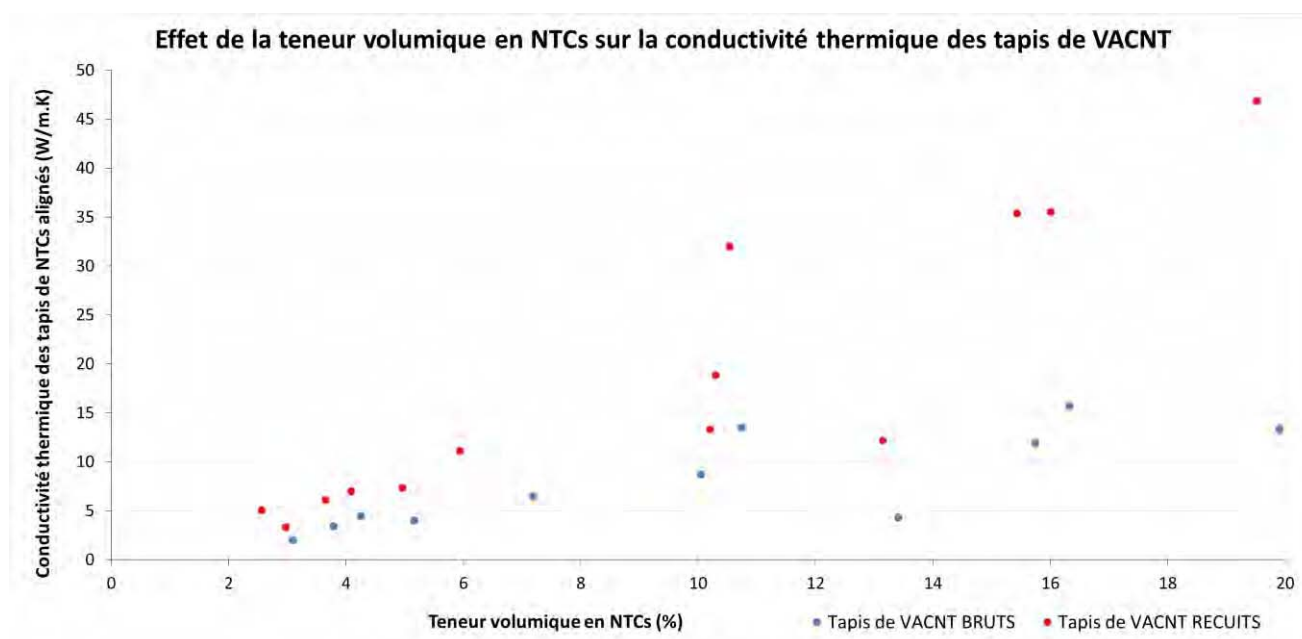
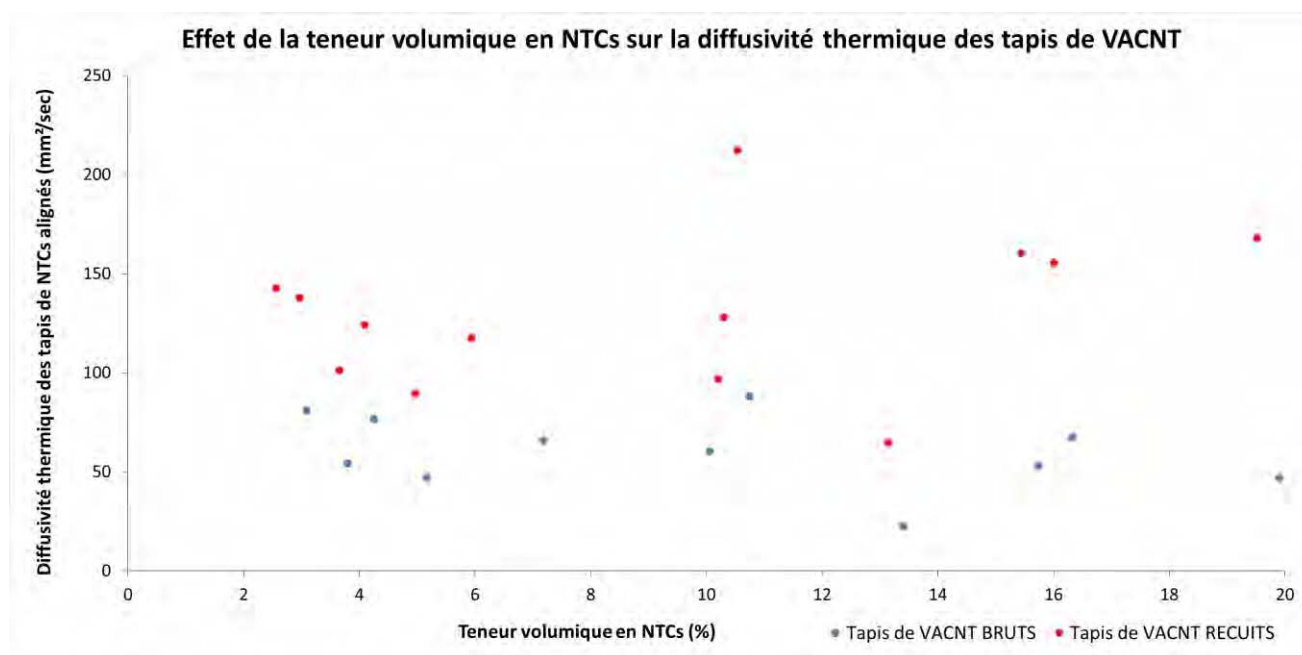
Tableau 6.5 : Constantes d'élasticité (en GPa) identifiées (moyenne ± écart-type) par mesure en immersion sur les différents échantillons (propres à une symétrie orthotrope).

| Constantes d'élasticité (GPa) | VACNT-50 / EPON 812 | VACNT-25 / RTM 6 | VACNT-50 / RTM 6 |
|-------------------------------|---------------------|------------------|------------------|
| C ₁₁ | 20,1 ± 0,3 | 15,3 ± 0,1 | 15,6 ± 0,1 |
| C ₂₂ | 7,9 ± 1,6 | 8,5 ± 0,2 | 9,1 ± 0,4 |
| C ₃₃ | 8,0 ± 2,3 | 6,7 ± 1,0 | 8,1 ± 0,2 |
| C ₄₄ | 1,9 ± 0,1 | 1,5 ± 0,3 | 1,5 ± 0,3 |
| C ₅₅ | 2,5 ± 8,5 | 2,1 ± 0,1 | 2,5 ± 0,1 |
| C ₆₆ | 2,7 ± 10,9 | 2,7 ± 0,3 | 2,0 ± 0,2 |
| C ₁₂ | 2,9 ± 25,8 | 4,2 ± 0,5 | 5,3 ± 0,2 |
| C ₂₃ | 1,7 ± 6,4 | 4,4 ± 0,5 | 5,5 ± 0,5 |
| C ₁₃ | 5,2 ± 19,9 | 5,0 ± 0,1 | 5,1 ± 0,1 |

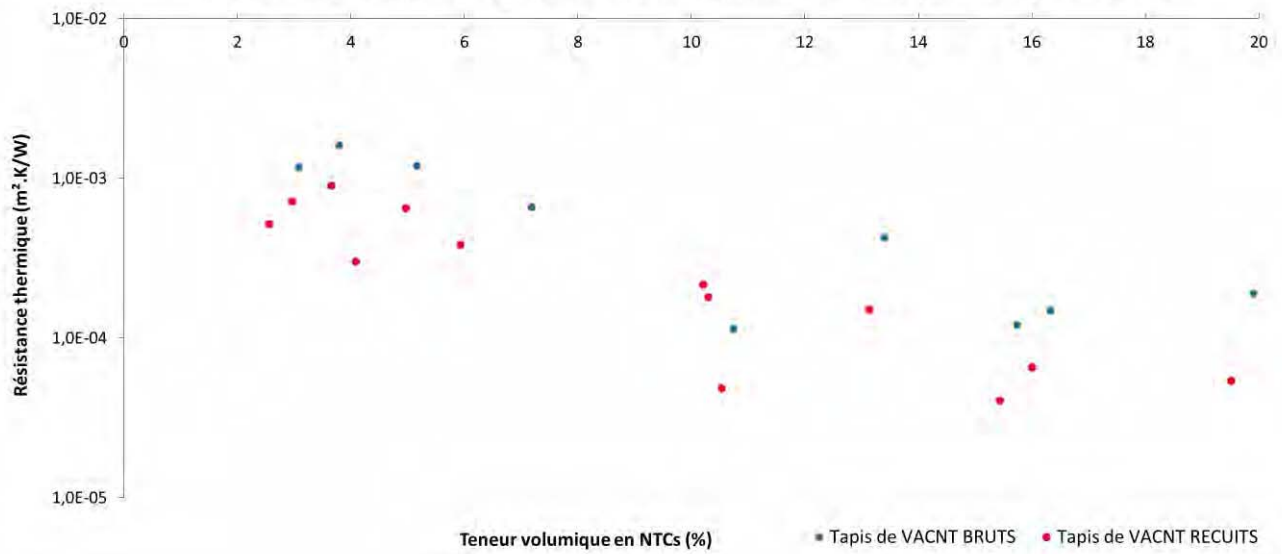
Tableau 6.6 : Coefficients de Poisson moyens déterminés sur les échantillons composites tapis de VACNT-25 / RTM 6 et tapis de VACNT-50 / RTM 6.

| Coefficient de Poisson ν_{ij} (GPa) | Composites VACNT-25 / RTM 6 | Composite VACNT-50 / RTM 6 |
|---|-----------------------------|----------------------------|
| V ₂₁ | 0,14 ± 0,09 | 0,15 ± 0,04 |
| V ₃₁ | 0,18 ± 0,05 | 0,15 ± 0,03 |
| V ₃₂ | 0,54 ± 0,22 | 0,52 ± 0,16 |
| V ₁₂ | 0,37 ± 0,18 | 0,34 ± 0,05 |
| V ₁₃ | 0,40 ± 0,09 | 0,40 ± 0,03 |
| V ₂₃ | 0,43 ± 0,2 | 0,59 ± 0,2 |

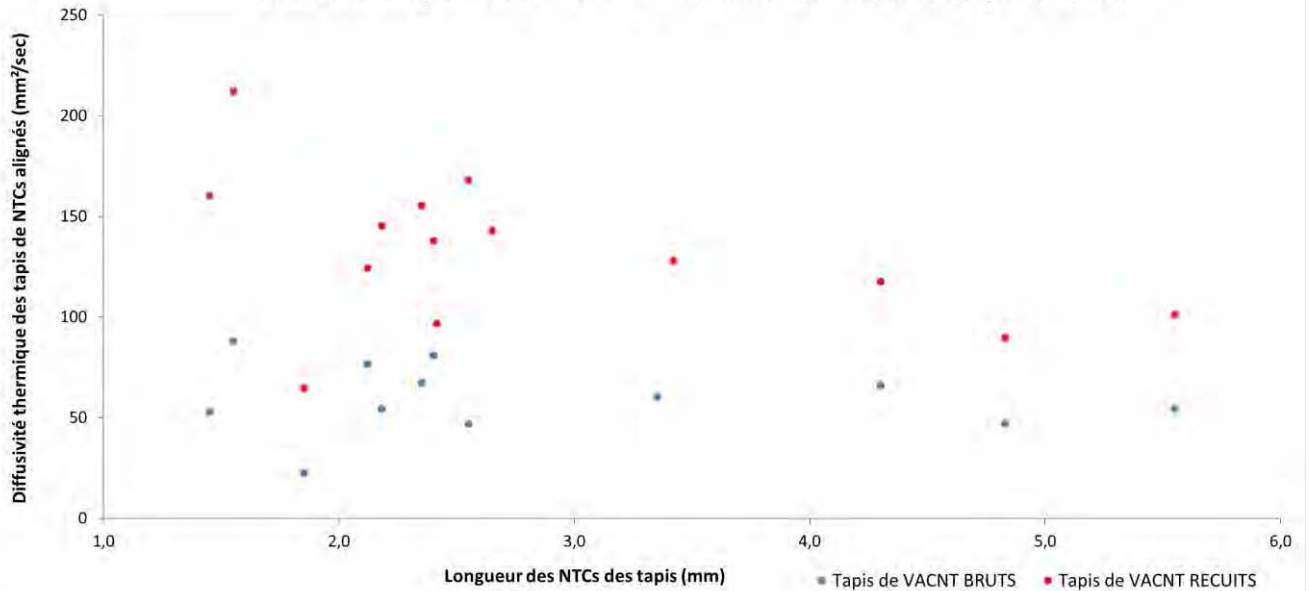
Annexe 3 : Graphes représentant l'effet de la longueur en NTCs, de la teneur volumique en NTCs, du nombre de NTCs par unité de surface et du facteur d'aspect au niveau des différents types de tapis alignés



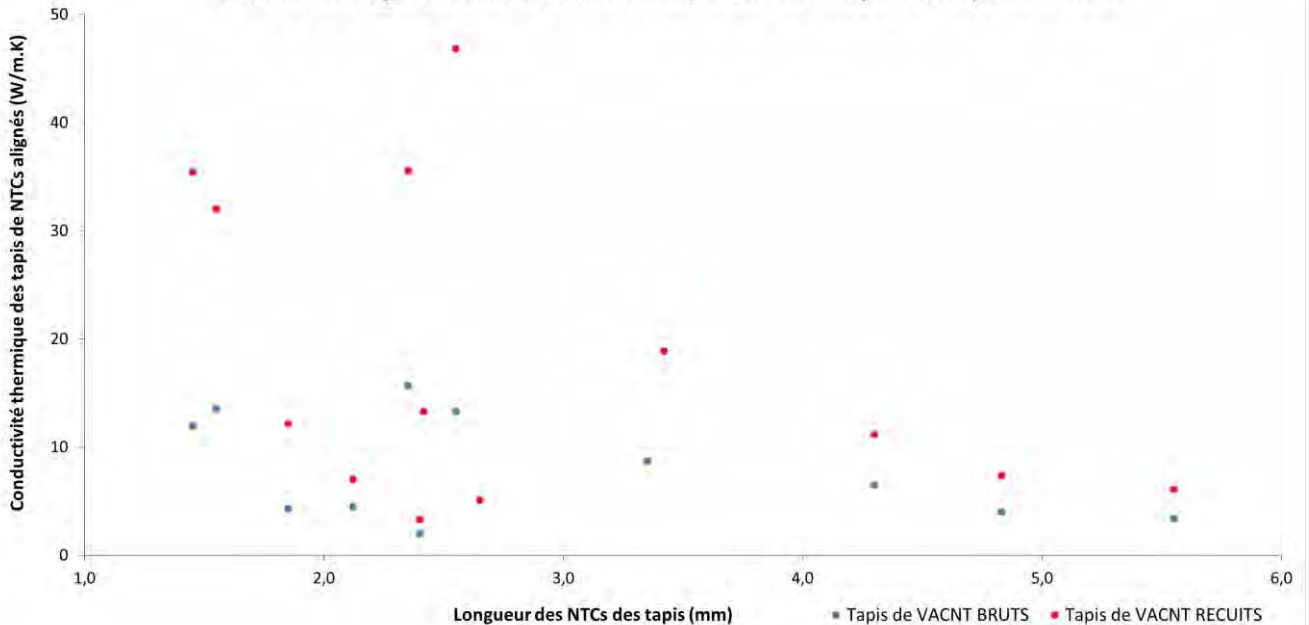
Effet de la teneur volumique en NTCs sur la résistance thermique des tapis de VACNT



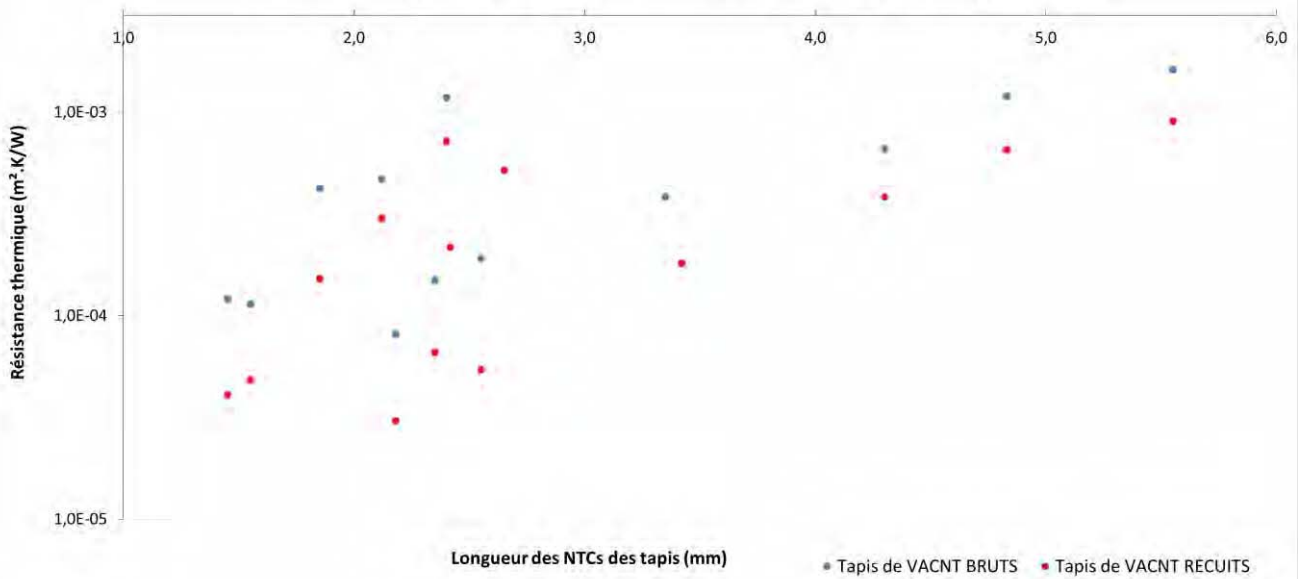
Effet de la longueur des NTCs sur la diffusivité thermique des tapis de VACNT



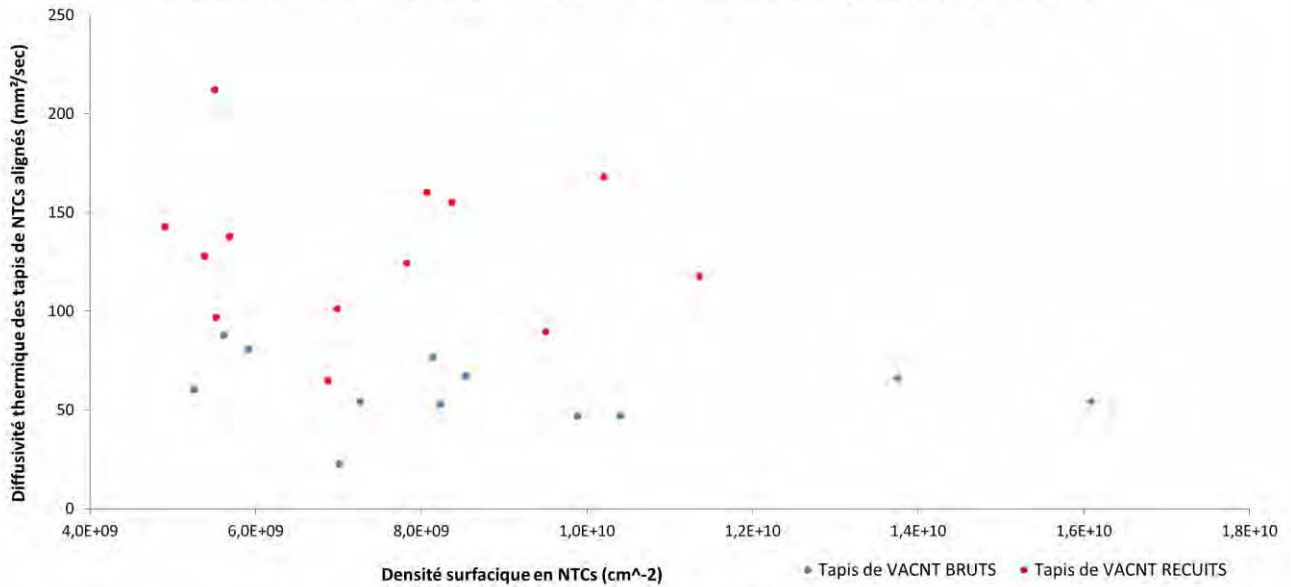
Effet de la longueur des NTCs sur la conductivité thermique des tapis de VACNT



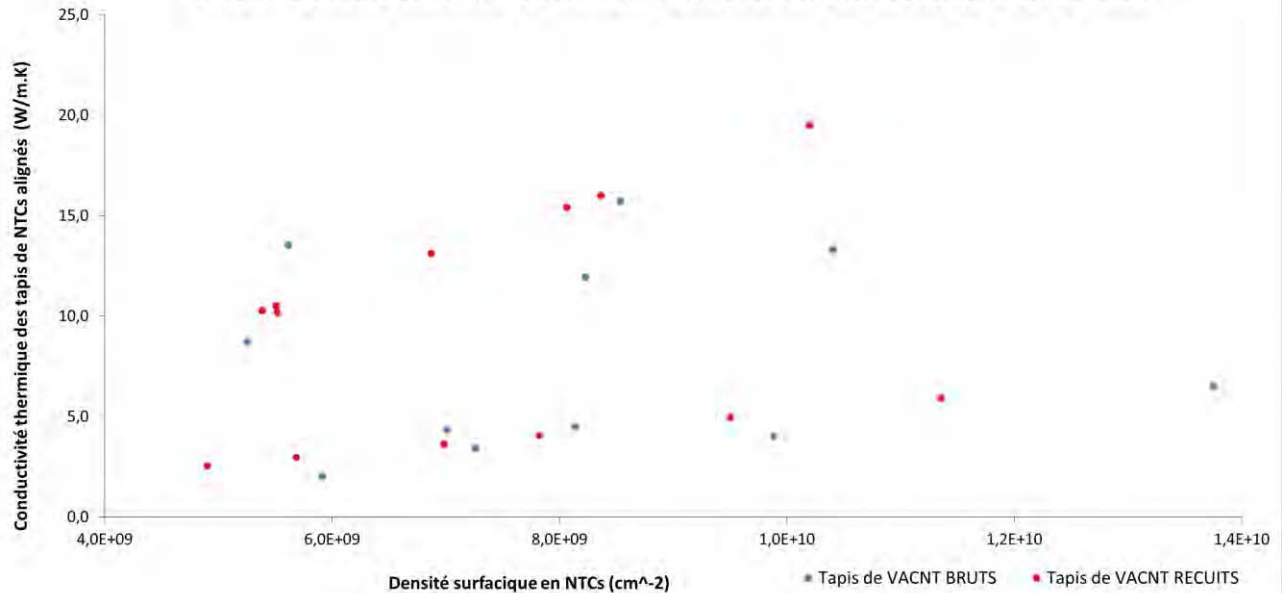
Effet de la longueur des NTCs sur la résistance thermique des tapis de VACNT



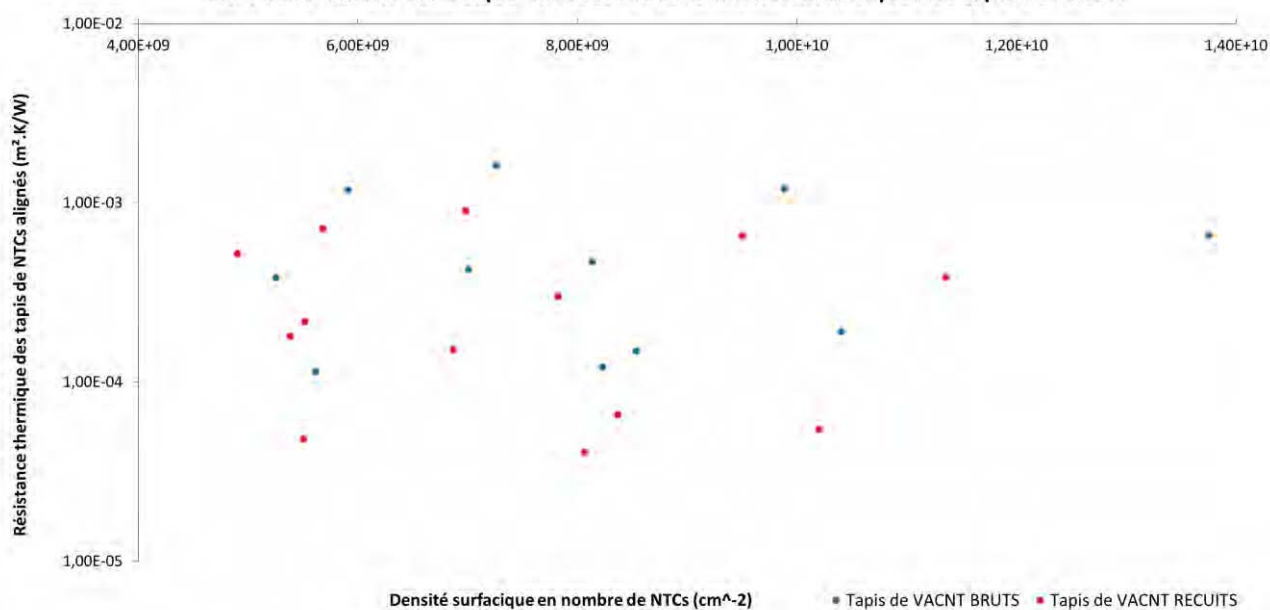
Effet de la densité surfacique en NTCs sur la diffusivité thermique des tapis de VACNT



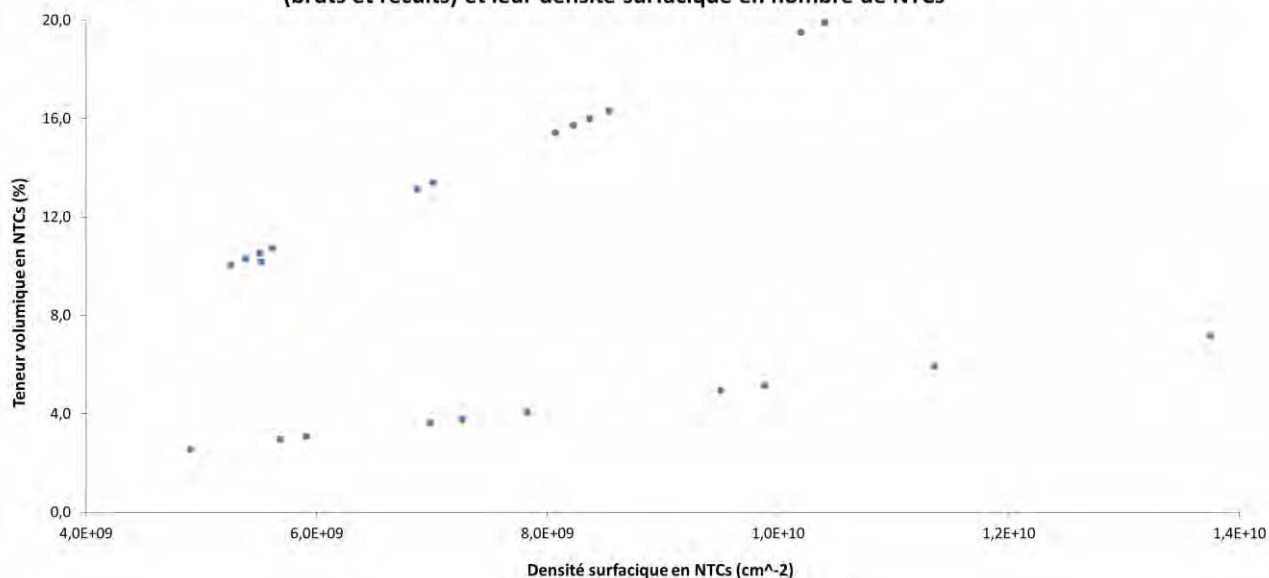
Effet de la densité surfacique en NTCs sur la conductivité thermique des tapis de VACNT



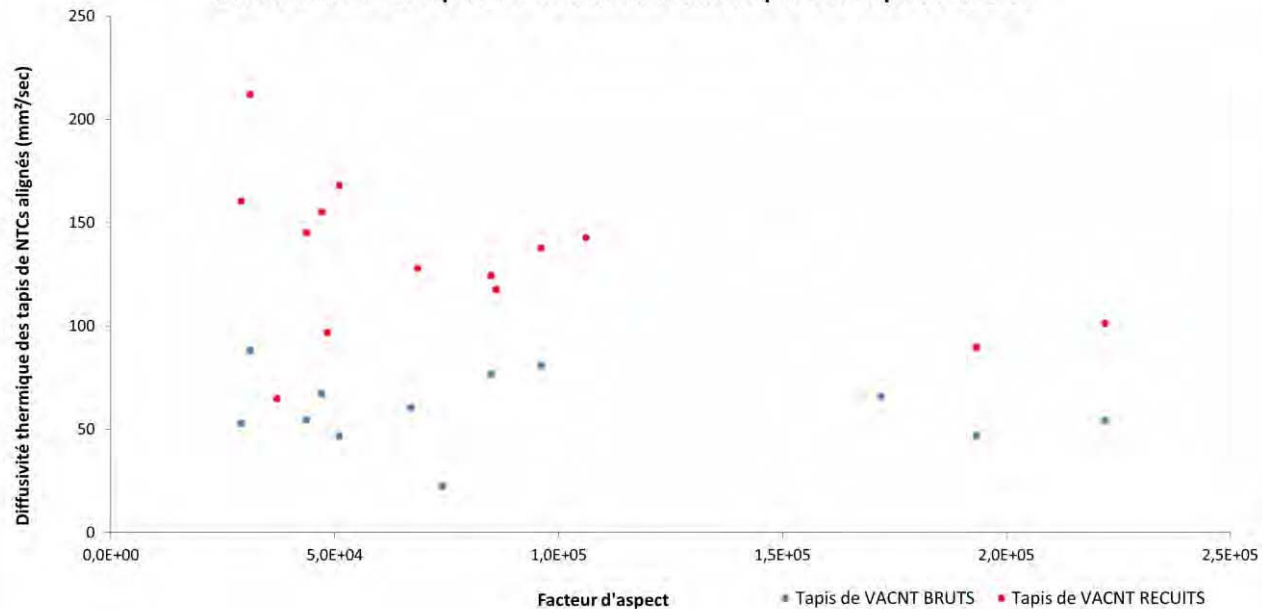
Effet de la densité surfacique en NTCs sur la résistance thermique des tapis de VACNT

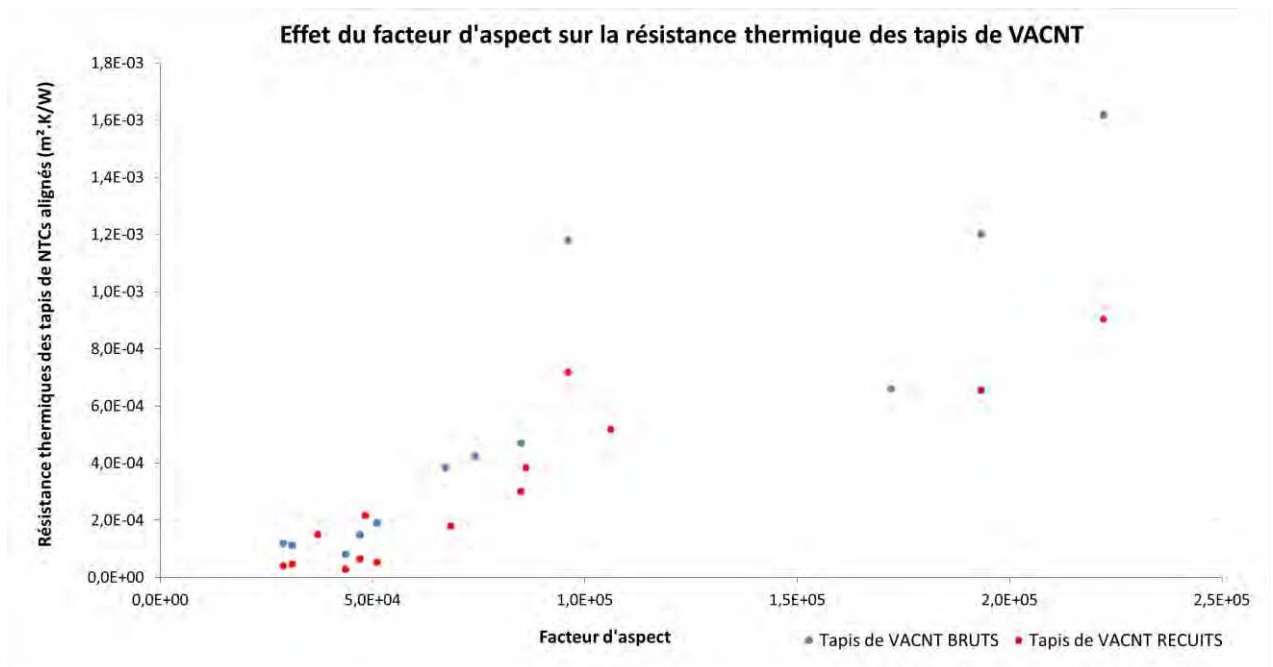
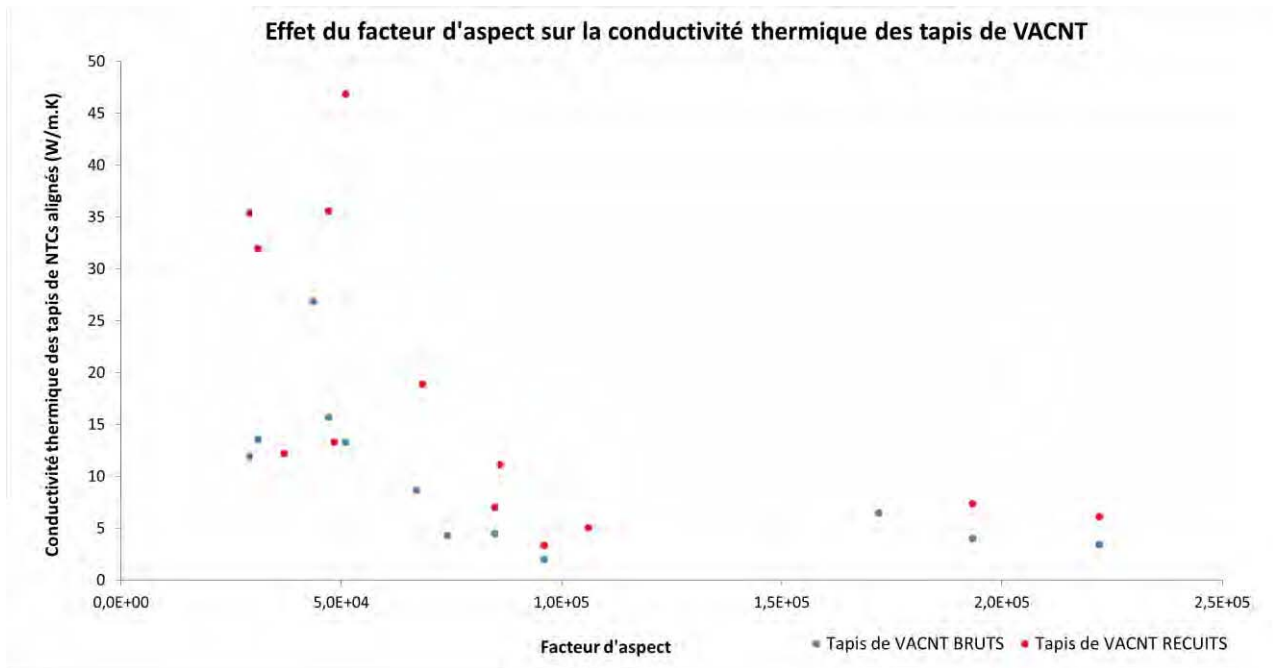


Dépendance linéaire entre la teneur volumique en NTCs des tapis de VACNT-25 et VACNT-50 (bruts et recuits) et leur densité surfacique en nombre de NTCs

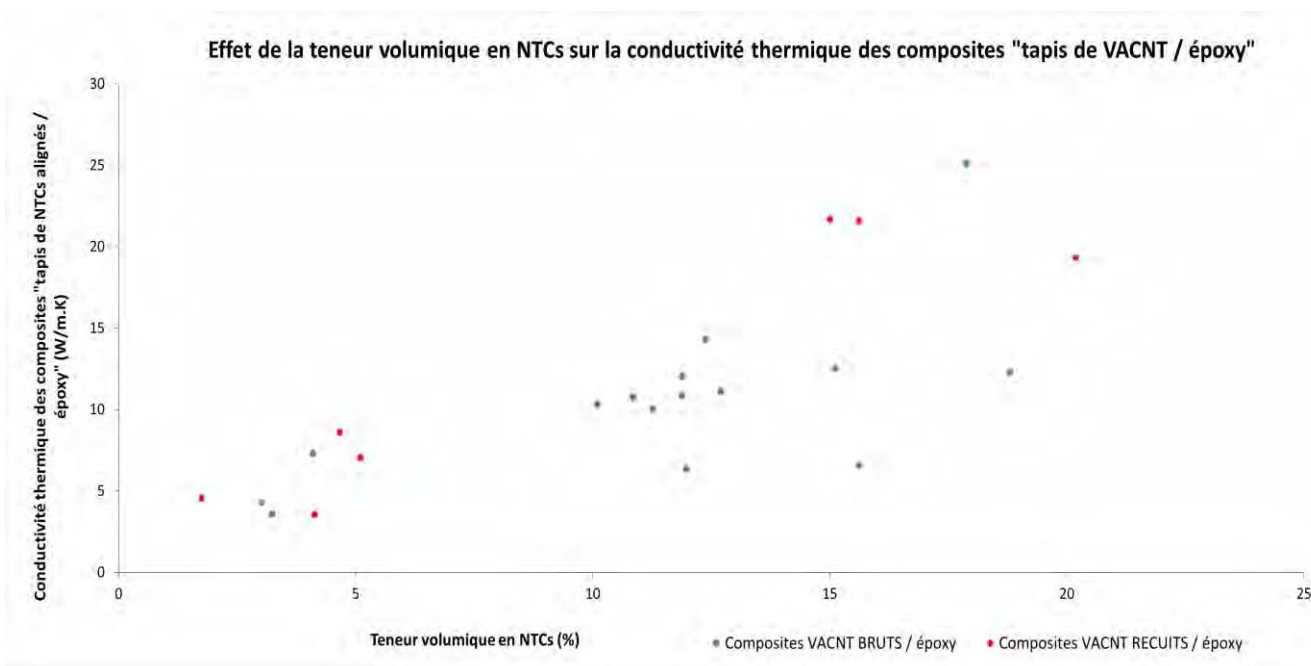
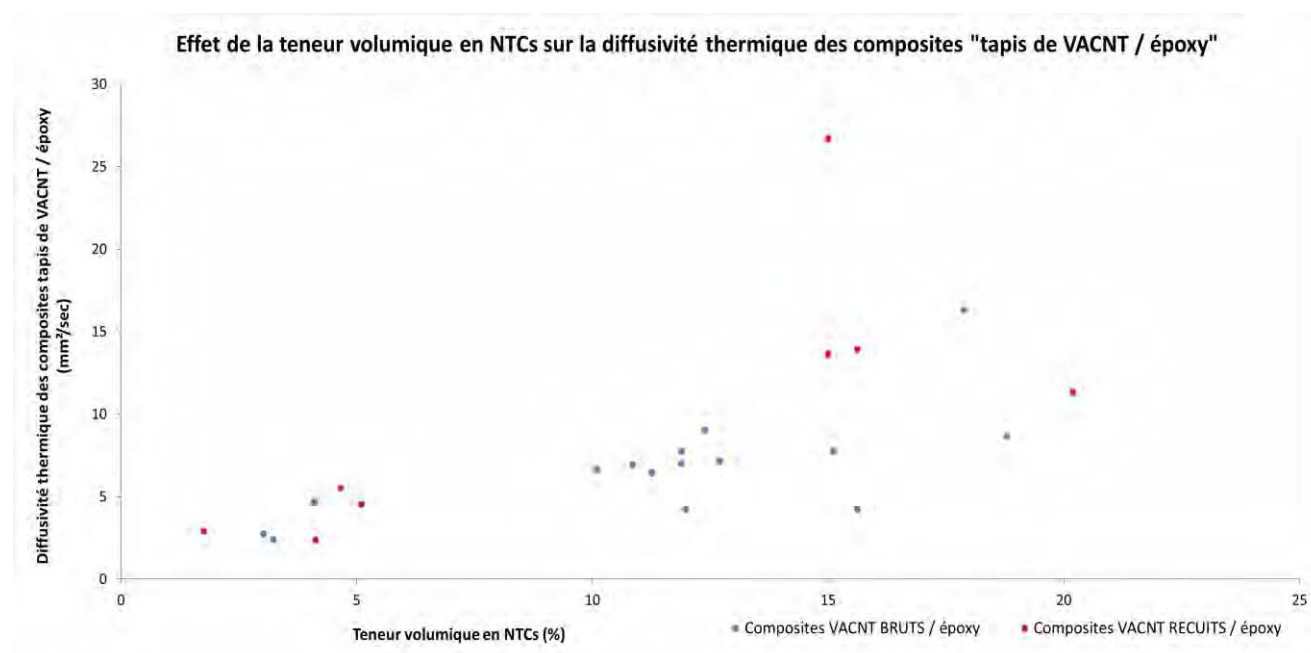


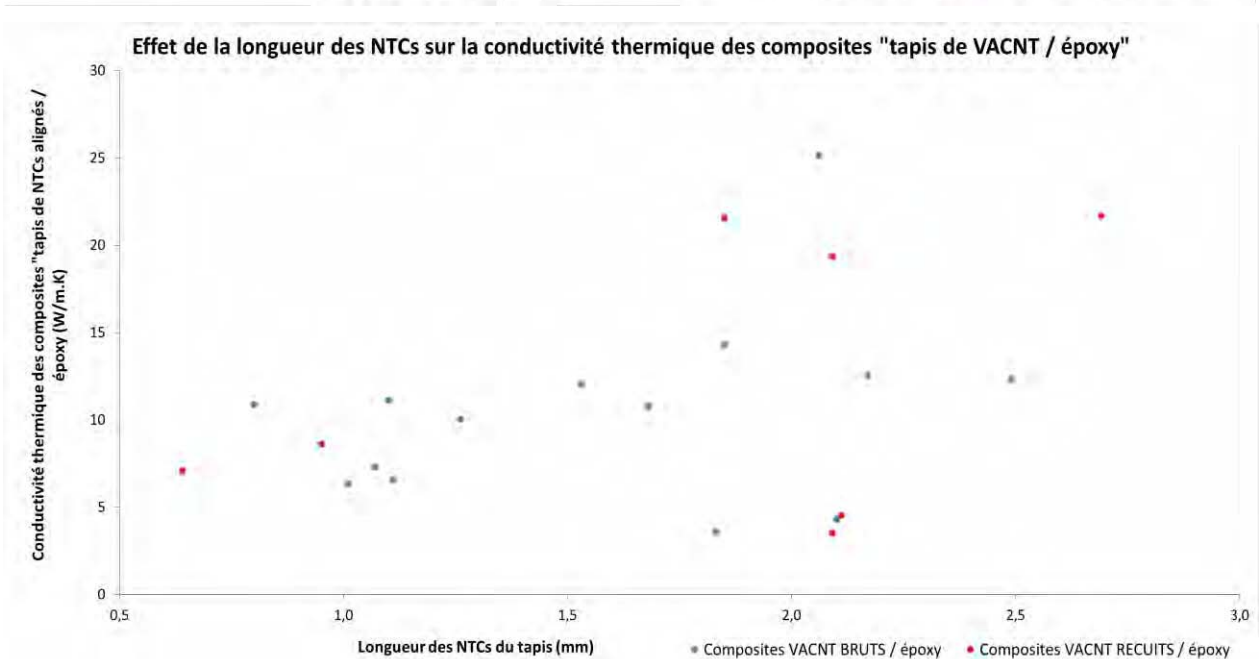
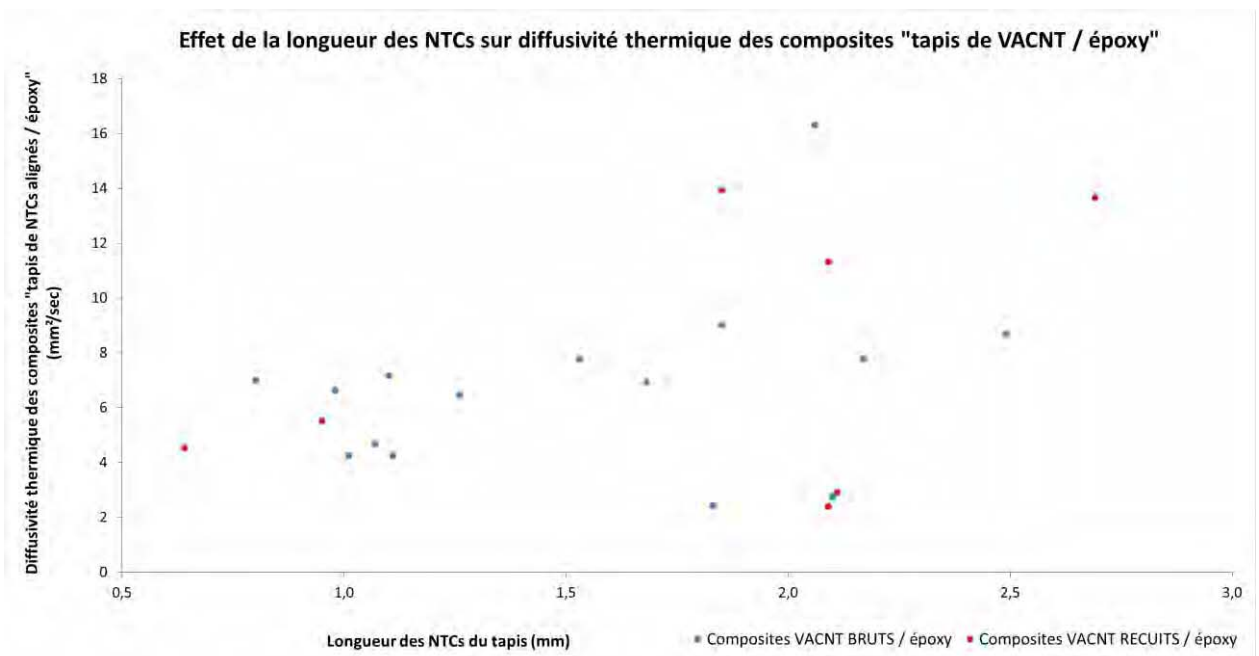
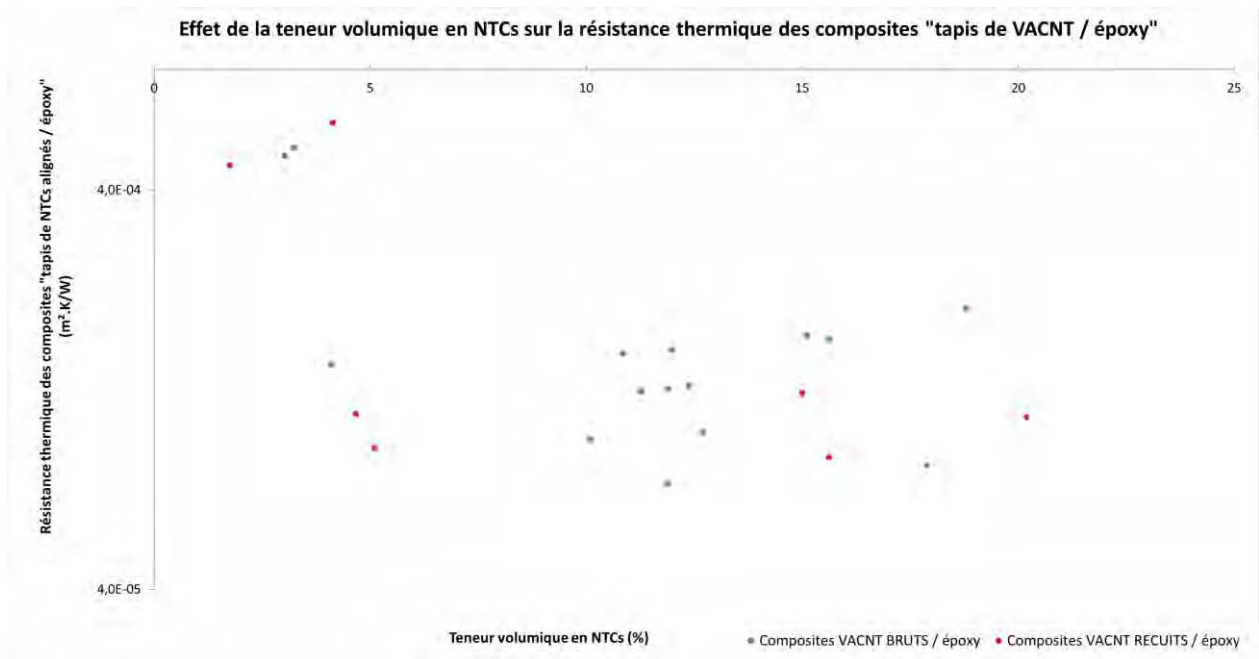
Effet du facteur d'aspect sur la diffusivité thermiques des tapis de VACNT

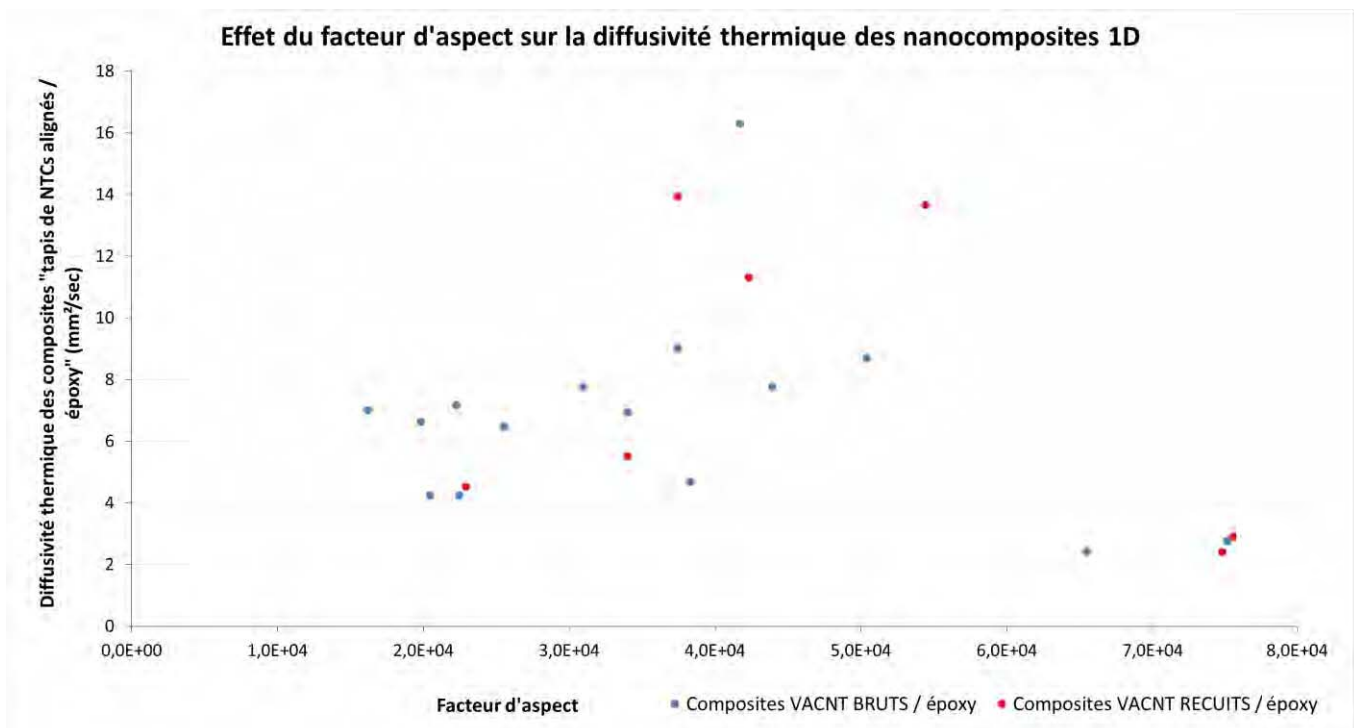
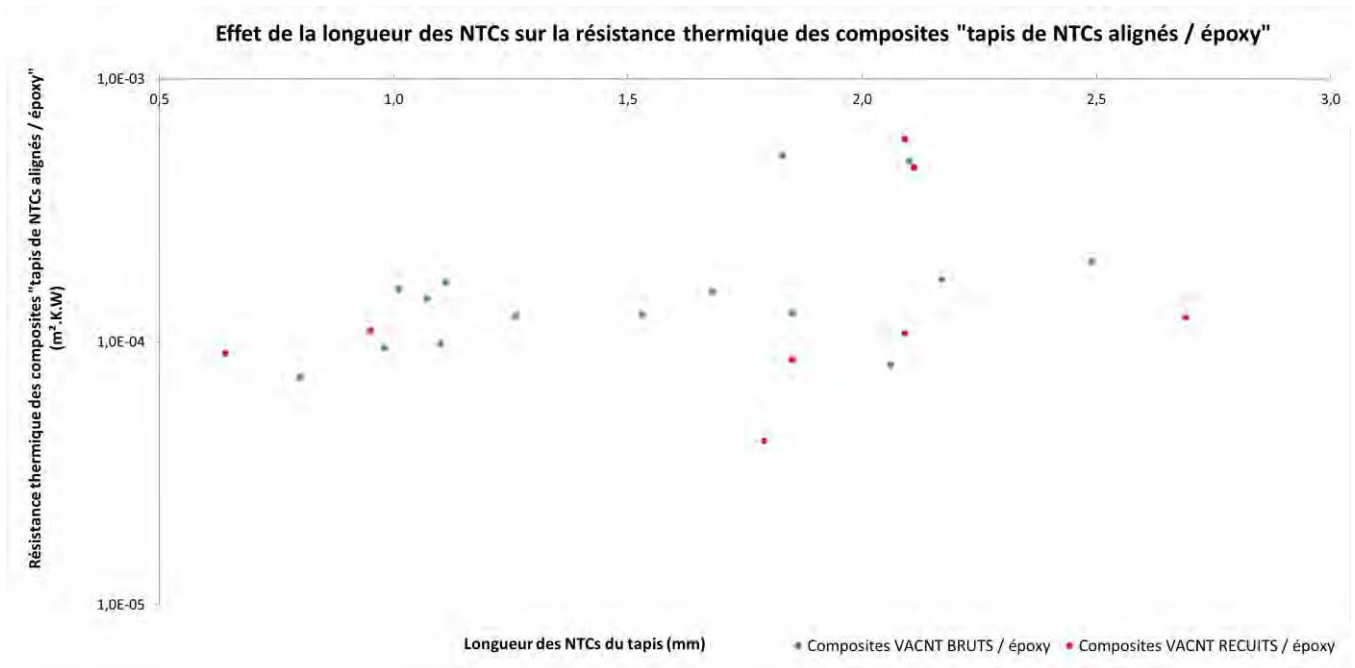


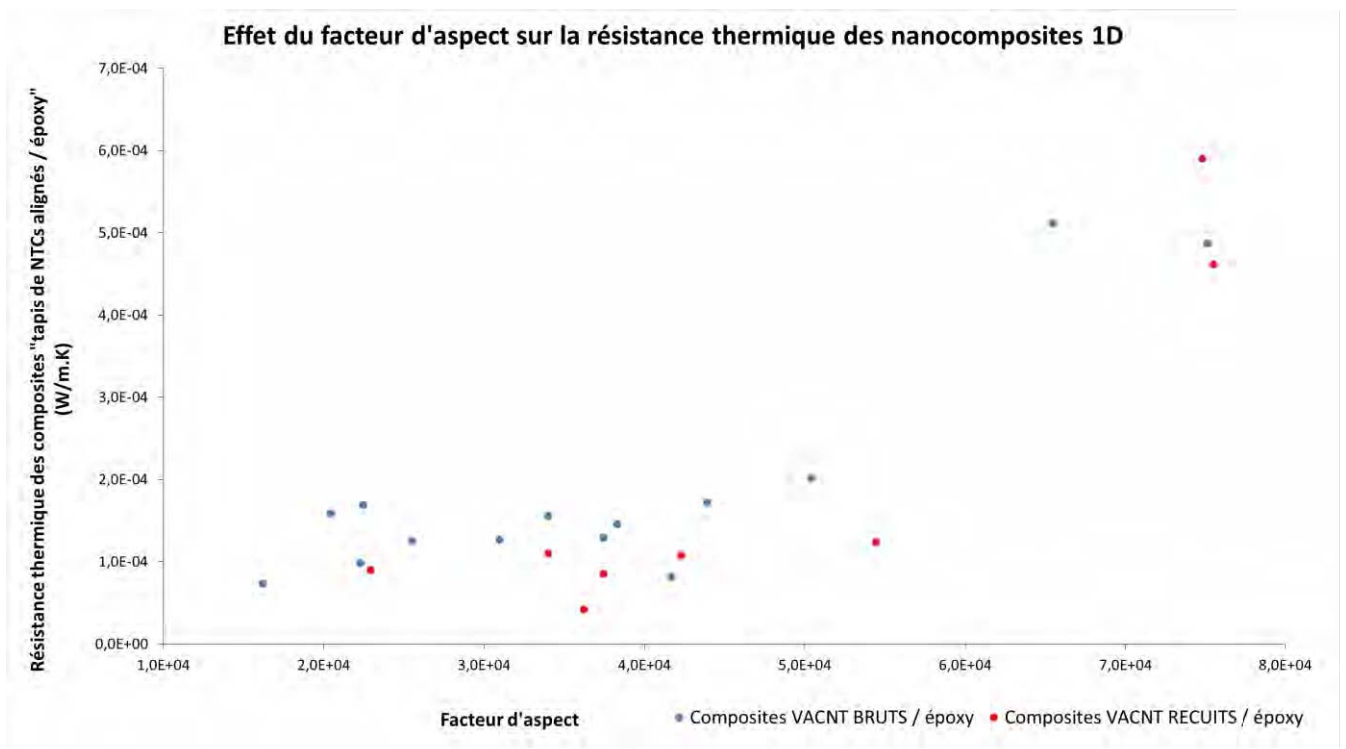
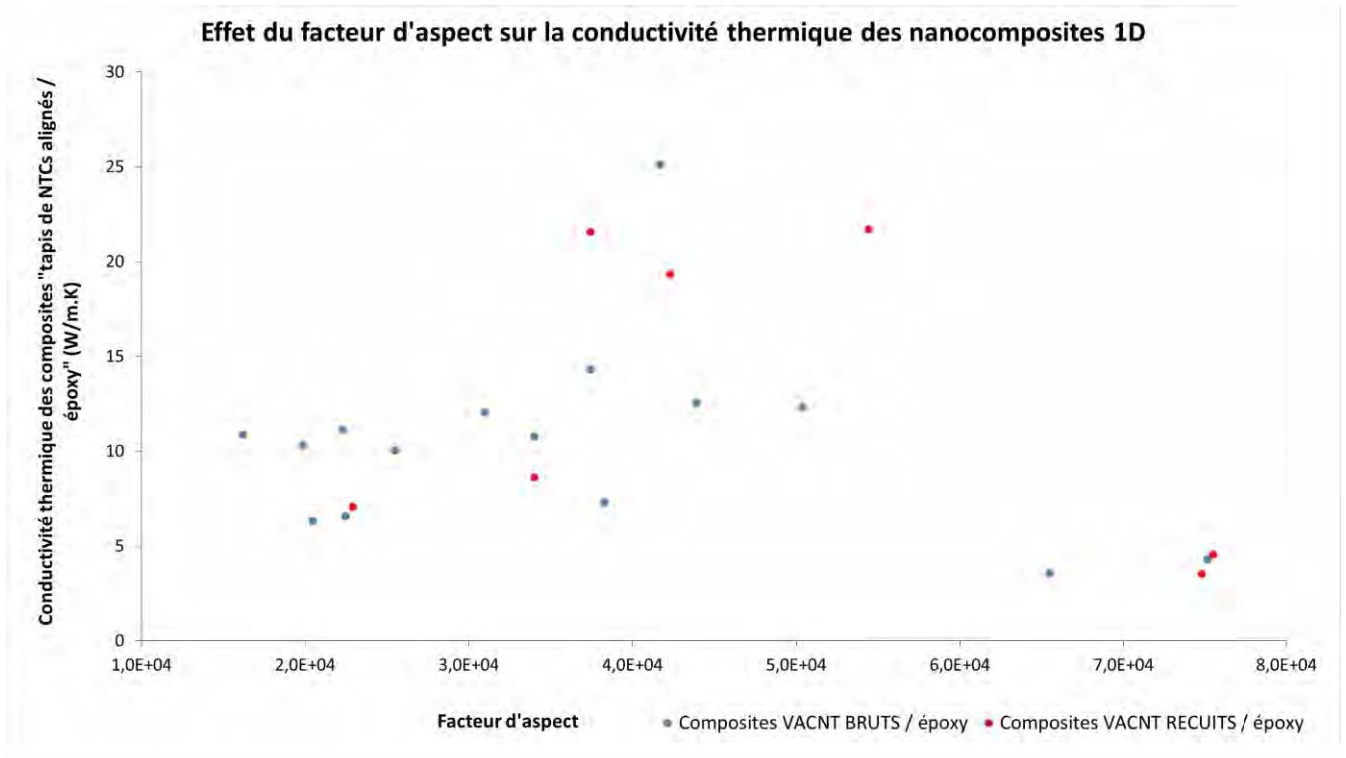


Annexe 4 : Graphes représentant l'effet de la longueur en NTCs, de la teneur volumique en NTCs et du facteur d'aspect au niveau des différents types de composites « tapis de NTCs alignés / époxy »









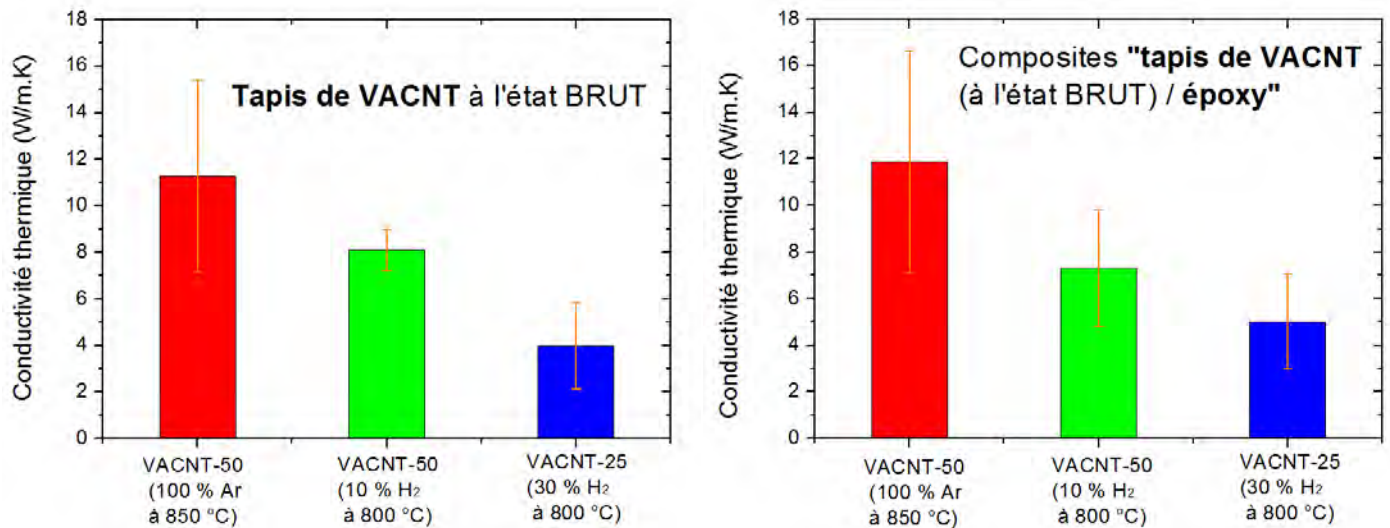


Figure 6.3 : valeurs moyennes de conductivités thermiques des trois différents types de tapis de NTCs alignés à l'état brut et de composites « tapis de NTC alignés à l'état brut / époxy ». On constate que la conductivité thermique est d'autant plus élevée que la teneur volumique en NTC est forte.

Par ailleurs, une mesure au microflash laser a consisté à déterminer la diffusivité thermique de deux composites « tapis de VACNT brut / EPON 812 » poli-miroir superposés l'un sur l'autre, la diffusivité thermique de chacun d'eux étant connue et proche l'une de l'autre. Ils ont été choisis car les tapis de VACNT-50 bruts présents au sein de ces deux échantillons sont issus de la même synthèse, ce qui a pour effet de minimiser le nombre de biais expérimentaux. Le couvercle en carbure de silicium a été disposé en face arrière des deux échantillons afin d'appliquer une pression mécanique suffisante et de minimiser les phénomènes de perte thermique susceptibles d'avoir lieu via des lames d'air locales. L'objectif principal est de quantifier l'effet de l'interface sur les propriétés thermiques de deux échantillons accolés par rapport au cas où ils se trouvent séparés :

Tableau 6.7: propriétés thermiques de deux composites tapis de NTCs-50 bruts alignés / EPON 812 poli-miroir superposés l'un au-dessus de l'autre suivant deux configurations différentes, ainsi que celles de ces deux mêmes composites pris séparément.

| Echantillon composite NTCs-50 alignés / EPON 812 | Epaisseur (mm) | Diffusivité thermique (mm ² /sec) | Conductivité thermique (W/m.K) | Résistance thermique (x 10 ⁻⁴ m ² .K/W) |
|--|----------------|--|--------------------------------|---|
| Echantillon n°1 | 1,53 | 7,77 | 12,06 | 1,27 |
| Echantillon n°2 | 1,26 | 6,47 | 10,05 | 1,25 |
| Echant. N°1 / Echant. N°2 (faces du DESSUS accolées) | 2,79 | 3,54 ± 0,06 | 5,50 | 5,07 |
| Echant. N°1 / Echant. N°2 (faces du DESSOUS accolées) | 2,79 | 4,19 ± 0,16 | 6,51 | 4,29 |

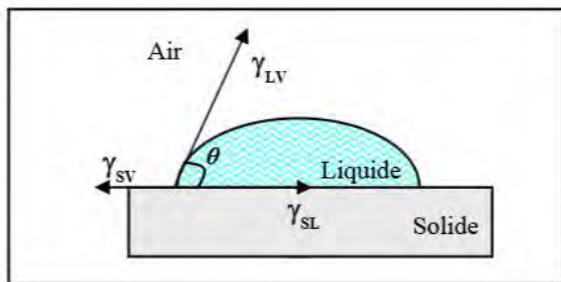
Le tableau 6.7 démontre que le fait d'accoler les deux matériaux l'un à l'autre entraîne une diminution relativement modérée de seulement 35 à 55 % par rapport aux valeurs brutes de diffusivité et de conductivité thermique, tandis que les résistances thermiques atteignent une gamme comprise entre 3,4 et 4,0 fois celles des deux échantillons composites individuels.

Annexe 5 : Essais de mouillabilité avec des fluides de référence et les résines époxy employées

Les essais de mouillabilité visent principalement à déterminer les énergies (ou tensions) de surface d'un matériau. Nous avons employé deux méthodes différentes mais complémentaires ayant permis de réaliser une analyse aussi bien qualitative que quantitative de l'affinité de différents liquides vis-à-vis des NTCs alignés en tapis.

i) Méthode la goutte posée (mesure statique)

Cette méthode consiste à déposer une micro-goutte d'un liquide référence de viscosité connue sur une surface solide et plane. La goutte pouvant s'étaler extrêmement rapidement (en quelques dixièmes de secondes), il est nécessaire de réaliser un film dynamique à partir du moment où la goutte entre en contact avec le matériau (en l'occurrence dans notre cas, une face de tapis de NTCs alignés). Plusieurs liquides de tensions de surface γ_{LV} différentes ont été employés (à 25 °C), de façon à corréliser l'angle de contact θ à cette propriété. Rappelons que plus θ tend vers 0, et plus le liquide a tendance à s'étaler sur la surface et à bien mouiller celle-ci. On considère en général que si $\theta > 90^\circ$, le liquide ne mouille pas le matériau.



$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos \theta$$

Figure 6.4: schéma du contact « vapeur-liquide-solide » avec l'angle de contact θ + loi de Young-Dupré.

Le tapis de NTCs alignés étant un solide poreux (espace inter-tube moyen supérieur de l'ordre de 80-100 nm [Villeneuve, 2012], [Huard, 2014]), d'épaisseur non parfaitement homogène (variabilité de quelques centièmes de millimètres en épaisseur) et dont l'état de surface n'est pas totalement lisse (présence d'enchevêtrements de NTCs et de résidus carbonés pyrolytiques au sommet du tapis [Pinault, 2005c]), la loi de Young-Dupré ne peut pas réellement s'appliquer. Pour autant, l'angle de contact reste une grandeur qualitative et comparative pertinente. Des mesures d'angles de contact sur les faces du dessous et sur la tranche de deux tapis NTCs ont également été menées avec des dépôts de micro-gouttes de deux des nuances de résine époxy employées pour élaborer des nanocomposites renforcés par des NTCs alignés. Ces mesures ont été réalisées à partir de films dynamique couplé à un logiciel de traitement d'images, à température ambiante et à 60 °C (correspondant à la température de cuisson des systèmes époxy après qu'ils aient enrobé le tapis de NTCs alignés) au moyen d'un Peltier.

L'appareil employé est un « analyseur de forme de goutte pendante » aussi appelé goniomètre DSA 30 (constructeur Krüss) permettant de zoomer jusqu'à 6,5 fois la taille réelle de la goutte. Les mesures ont été effectuées en collaboration avec Séverine Patry (technicienne au laboratoire RAPSODEE à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux).

ii) Méthode de Washburn (mesure dynamique de l'ascension capillaire)

Cette méthode vise également à déterminer des tensions de surface de tapis de NTCs alignés. Elle est plus appropriée que la première car elle est principalement dédiée à des mesures sur des milieux poreux. Le principe est d'attacher un morceau de tapis de NTCs alignés à un crochet, lequel est couplé à une balance de mesure micrométrique capable de mesurer la masse absolue supportée à un instant donné au moyen d'une cellule de force sensible. L'expérience débute lorsque l'échantillon est plongé dans un cristalliseur rempli d'un liquide de référence de viscosité et de tension de surface connues. Une fois l'échantillon immobilisé en hauteur, le liquide va progressivement remonter au sein du tapis poreux de NTCs alignés par capillarité, si bien que la masse mesurée augmente avec le temps. La relation dite de Washburn [Washburn, 1921] entre ces deux grandeurs fait intervenir plusieurs grandeurs caractéristiques comme indiqué dans la formule ci-dessous :

$$m^2 = \frac{C * \rho^2 * \gamma * \cos \theta}{\eta} * t$$

avec : m = la masse nécessaire pour extraire l'échantillon de tapis de NTCs alignés du milieu liquide à l'instant t ;

C = constante capillaire (propre à la nature de l'échantillon immergé) ;

ρ = masse volumique du liquide d'immersion ;

γ = tension de surface du liquide d'immersion ;

η = viscosité dynamique du liquide d'immersion ;

θ = angle de contact entre le tapis de NTCs alignés et le liquide d'immersion ;

Le tracé du graphe représentant la masse au carré par rapport au temps représente normalement durant les premières secondes une zone linéaire dont le coefficient directeur n'a pour inconnue que la constante C et l'angle θ si l'on connaît les propriétés du liquide d'immersion de référence. La constante est simplement déterminée en effectuant au préalable l'expérience avec de l'hexane comme liquide d'immersion, étant donné qu'il s'agit de l'espèce la plus mouillante qui existe et pour laquelle on peut considérer que l'angle de contact est nul quel que soit le matériau à caractériser ($\cos \theta \approx 1$). Connaissant cette constante C, il est alors possible d'accéder aux valeurs d'angles de contact pour différents fluides de référence via le tracé de plusieurs « droites d'ascension capillaire ». Précisons néanmoins que cette méthode n'est plus vraiment valable si l'angle de contact devient inférieur à 30° ou supérieur à 90° [Baussaron, 2005].

A partir de là, différents modèles peuvent être choisis afin de remonter à des valeurs d'énergie libre de surface propre aux NTCs alignés assemblés en tapis. Nous en avons choisi deux pour notre étude. Tout d'abord, le modèle de Owens et Wendt [1969] ou OWRK (référence D. Owens, R. Wendt, W. Rabel et D. H. Kaelble ([Eggli, 2008], [Srisuwan, 2008])) considère que l'énergie de surface du solide (et du liquide) est la somme de deux composantes (suivant une moyenne géométrique), une dispersive γ_{sol}^{disp} et une non-dispersive (polaire ou liée aux liaisons hydrogène) $\gamma_{sol}^{pol.}$ à la fois pour les phases solides et liquide: $\gamma_{sol.} = \gamma_{sol}^{disp} + \gamma_{sol}^{pol.}$ et $\gamma_{liq.} = \gamma_{liq}^{disp} + \gamma_{liq}^{pol.}$

L'équation reliant les différentes composantes à l'angle de contact θ avec s'écrit alors :

$$\gamma_{liq} * (1 + \cos \theta) * 0,5 = \sqrt{\gamma_{sol}^{disp}} * \sqrt{\gamma_{liq}^{disp}} + \sqrt{\gamma_{sol}^{pol.}} * \sqrt{\gamma_{liq}^{pol.}}$$

avec $\gamma_{liq.}^{disp}$ et $\gamma_{liq.}^{pol.}$ connues (cf. tables) et θ mesuré expérimentalement pour un liquide donné sur un morceau (lamelle) de tapis de NTCs alignés (diamètre moyen proche de 50 nm)

Les seules inconnues (que nous souhaitons au final déterminer) restant les composantes polaires et dispersives de la face solide (en l'occurrence le tapis de NTCs alignés), il est juste nécessaire d'employer au moins deux solvants de référence de façon à résoudre un système de deux équations à deux inconnues. On peut également raisonner d'une façon « graphique » en effectuant une régression linéaire de type $Y = a * X + b$ avec $Y =$

$\gamma_{liq} \times \frac{(1 + \cos \theta)}{2 * \gamma_{liq}^{disp}}$ et $X = \sqrt{\frac{\gamma_{liq}^{pol}}{\gamma_{liq}^{disp}}}$ (plus le nombre de solvants utilisés sera élevé, plus la droite linéaire sera fiable). De cette façon, la détermination du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine conduit à $\gamma_{sol}^{disp} = b^2$ et $\gamma_{sol}^{pol} = a^2$.

Le second modèle de Wu retenu s'avère similaire à celui d'Owens-Wendt, mais prend en revanche en compte une moyenne harmonique entre les composantes polaires et dispersives comme l'indique la formule ci-dessous :

$$\gamma_{liq} \times (1 + \cos \theta) \times 0,25 = \frac{\gamma_{liq}^{disp} \times \gamma_{sol}^{disp}}{\gamma_{liq}^{disp} + \gamma_{sol}^{disp}} + \frac{\gamma_{liq}^{pol} \times \gamma_{sol}^{pol}}{\gamma_{liq}^{pol} + \gamma_{sol}^{pol}}$$

Le calcul de γ_{sol}^{disp} et γ_{sol}^{pol} s'effectue en résolvant un système de deux équations à deux inconnues en employant deux liquide (comme pour Owens-Wendt).

Toutes les mesures de masse en fonction du temps sur des morceaux de tapis de NTCs alignés ont été réalisées sur un tensiomètre de type SW32 (fabricant Krüss) avec des VACNT-50 bruts, également en collaboration avec Séverine Patry (laboratoire RAPSODEE).

iii) Résultats

On constate une corrélation inversement proportionnelle entre l'aptitude à l'étalement ou à la mouillabilité (quantifiée par l'angle de contact moyen) d'une goutte avec la tension de surface de celle-ci, même si des composantes comme la polarité des fluides employés jouent un rôle non négligeable. Les écart-type mesurés s'avèrent en outre très faibles. Au vu du tableau, il semblerait ainsi que la gamme de tension de surface pour laquelle la mouillabilité vis-à-vis de la tapis de NTCs alignés est effective ($\theta < 90^\circ$) soit comprise entre 48 et 63 mN.m⁻¹ (tensions de surface respective de l'éthylène glycol et du glycérol).

Tableau 6.8: Tableau résumant les résultats de mesure d'angles de contact effectuées sur des faces du DESSOUS de tapis de VACNT-50 au moyen de plusieurs solvants de référence ;

| Tapis de NTCs alignés | Liquide employé | Angle de contact moyen θ | Ecart-type | Observation | Tension de surface γ_l (mN/m) |
|-----------------------|-----------------|---------------------------------|------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| VACNT-50 n°1 | eau | 135,57 | 3,4 | pas d'évolution de la goutte | 72,8 |
| VACNT-50 n°1 | diiodométhane | étalement | | | 50,8 |
| VACNT-50 n°2 | 1-propanol | étalement | | | 23,7 |
| VACNT-50 n°3 | Ethylène glycol | 12,77 | 1,77 | | 47,7 |
| VACNT-50 n°3 | Glycérol | 60,85 | 0,28 | adsorption de la goutte rapide | 63 |

Tableau 6.9: tableau de synthèse des mesures d'angles de contact moyens pour chacun des fluide (avec leurs composantes respectivement polaire, dispersive et totale) vis-à-vis des face de tapis de VACNT-50 ;

| Fluide | Angle de contact θ (°) | γ dispersive (mN/m) | γ polaire (mN/m) | γ totale (mN/m) |
|-------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------|
| toluène | 57,82 | 26,1 | 2,3 | 28,4 |
| 1,4 - dioxane | 43,36 | 33,2 | 0 | 33,2 |
| Eau | 89 | 51,0 | 21,8 | 72,8 |
| Isopropanol (IPA) | 63 | 19,1 | 2,1 | 21,2 |
| n-Hexane | 0 (mouillage instantané) | 18,4 | 0 | 18,4 |

Si les analyses restent avant tout qualitatives et que les courbes de masse en fonction du temps peuvent varier d'un échantillon à l'autre même en conservant un solvant identique, les mesures d'angle résultantes s'avèrent tout de même relativement fiables avec un écart-type inférieur à quelque degrés. Connaissant à présent les composantes polaires et dispersives des tensions de surface des trois fluides mouillants employés ainsi la tension de surface totale, il est facile d'accéder aux valeurs théoriques des composantes polaires et dispersives des tensions de surface propres aux VACNT-50 selon les modèles de Wu et d'Owens-Wendt qui nous ont semblé les deux plus pertinents à utiliser :

Tableau 6.10: synthèse des principales énergies de surface mesurées pour deux modèles prenant en compte les caractères polaires et dispersifs des VACNT-50 bruts testés ;

| Modèle employé | γ (VACNT-50) dispersive (mN/m) | γ (VACNT-50) polaire (mN/m) | γ (VACNT-50) totale (mN/m) |
|--------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Wu | 24,1 | 0 | 24,1 |
| Owens-Wendt | 24,0 | 9,9 | 33,8 |

Les deux modèles de Wu et d'Owens-Wendt donnent ainsi des composantes dispersives d'énergies de surface très voisines ($24,0 \text{ mN.m}^{-1}$), en revanche le premier cité admet une composante polaire nulle, ce qui n'est pas le cas du second ($9,9 \text{ mN.m}^{-1}$). Par conséquent il est logique que l'énergie de surface totale soit différente pour les deux modèles. Au regard de deux études plus complètes issues de la littérature [Raravikar, 2005], [Barber, 2004] et effectuées sur des tapis de VACNT-50 ayant des caractéristiques semblables aux nôtres (diamètre externe moyen de 50 nm, teneurs volumiques en NTCs respectives de 4 et 12-13 %), il semble que le modèle d'Owens-Wendt soit le plus adapté car ces deux publications déterminent des composantes dispersives et polaires respectives de 22,9 et $0,8 \text{ mN.m}^{-1}$ (énergie totale de $24,0 \text{ mN.m}^{-1}$), et 17,6 et $10,2 \text{ mN.m}^{-1}$ (énergie totale de $27,8 \text{ mN.m}^{-1}$).

Annexe 6 : Techniques de décollement des tapis de leur substrat de croissance et de préparation de surface des composites « NTCs alignés / époxy » (polissage, découpe et traitement de surface par gravure sèche)

Pour être en mesure d'élaborer des composites constitués de tapis de NTCs alignés de grande dimensions ($\geq 120 \times 50$ mm), il a été tout d'abord nécessaire de décoller les différents tapis de NTCs alignés formés à l'aide d'une fine lame de rasoir (d'épaisseur de 110-120 μm). Si les petits tapis carrés de dimensions 15 x 15 mm s'avèrent relativement facile à désolidariser de leur substrat respectif, il en va autrement des tapis de NTCs alignés mesurant plusieurs centimètres de côté qu'il est nécessaire d'immobiliser afin de pouvoir insérer la lame de rasoir au fur et à mesure entre le substrat et les NTCs sans risquer d'endommager le tapis en question (via des cassures ou des déformations locales irréversibles).

A l'issue de l'imprégnation des tapis, les extrémités des NTCs alignés et infiltrés par une nuance de système époxy sont entourés de polymère excédentaire. Afin de faire émerger les nanotubes de quelques dizaines de nanomètres de la surface du système époxy poli, les échantillons composites subissent une abrasion mécanique au moyen de disques de polissage. Deux types de polisseuses ont été employés : la première au NIMBE du CEA Saclay (référence ESC 200 GTL, fabriquant Escil) est constituée de disques de diamètre 20 mm avec comme possibilités un polissage manuel et un polissage au moyen d'une toupie au niveau de laquelle l'échantillon est collée à la partie inférieure à l'aide de cire d'abeille. La toupie est disposée entre deux bras fixes de telle manière à ce qu'elle puisse tourner dans le sens contraire à celui du disque de polissage, et des masses peuvent être ajoutées afin d'accélérer l'abrasion. La seconde polisseuse utilisée (à l'ICA d'Albi) est une Phoenix 4000 « sample preparation system » (fabriquant Buehler) utilisable en mode semi-automatique ou automatique. Dans ce dernier mode, un porte-échantillon relié à un bâti constitué de six ouvertures cylindriques (diamètre 30 mm, hauteur = 1,0 mm) peut être employé, et une pression mécanique modulable peut être exercée au centre de l'échantillon à polir. Pour des nanocomposites de dimensions latérales 120 x 50 mm et d'épaisseur supérieure à 2,0 mm, une poignée de polissage en inox (empreinte de dimensions 120 x 50 mm et de 2,0 mm de profondeur) est employée en appliquant un adhésif double-face destiné à maintenir le matériau au contact de façon à obtenir l'homogénéité la meilleure possible. La vitesse de rotation du disque de polissage est en général comprise entre 50 et 100 tours/min pour les deux polisseuses. Un prépolissage manuel grossier est dans un premier temps effectué avec un disque de carbure de silicium très rugueux (taille de grain 80) de manière à ce qu'il subsiste une épaisseur de résine inférieure à 1,0 mm au-dessus des sommets des NTCs alignés constituant le tapis. Rappelons que le numéro se référant à la taille moyenne de grain correspond à peu de chose près à la densité de ces grains pour une surface de 1,0 cm^2 . Concernant les disques en SiC, ils sont obligatoirement lubrifiés à l'eau distillée et l'on descend très progressivement de la plus grosse à la plus petite taille de grain, c'est-à-dire P80 (200 μm), P180 (80 μm), P320 (46 μm), P600 (25 μm), P1200 (15 μm). A l'issue du polissage avec le disque de taille P1200, on peut soit poursuivre avec les disques en SiC de taille de grain P2400 (> 10 μm) et P4000 (> 5 μm), soit utiliser des feutres associés à de la pâte ou du spray silicone diamanté (ayant la double fonction de lubrifiant et d'abrasif), en descendant progressivement à 9, 6, 3 et finalement 1 μm de taille de grain (voire au quart de microns). Chacun des feutres est spécifique à une taille de grain diamanté. Des essais complémentaires sont également menés avec de la silice colloïdale (taille de grain inférieur à 0,1 μm) mais l'amélioration n'a pas été démontré comme substantielle au microscope optique. L'eau est ici proscrite et les dernières fines rayures visibles à l'œil nu disparaissent quasiment toutes à l'issue du polissage au grain de 3 μm . Entre chaque polissage, il est nécessaire de rincer l'échantillon à l'eau distillée lors du polissage au SiC, puis à l'éthanol lors du polissage au feutre. La planéité de l'échantillon est très régulièrement contrôlée au pied à coulisse de manière à ce que l'échantillon poli-miroir final puisse être employé pour des caractérisations

mécaniques, thermiques... Si ce protocole est possible pour des petits carrés de tapis de NTCs de dimensions 15 x 15 mm enrobés au sein de résine époxy, le polissage manuel est obligatoire lorsque l'on passe à des dimensions plus conséquentes ; c'est la raison pour laquelle une « poignée » en inox dédiée au polissage (encoche ou empreinte de dimensions 120 x 50 mm et de profondeur 2,0 mm) a été élaborée de manière à pouvoir polir des nanocomposites de taille plus importante (affleurement des NTCs en surface) en conservant la planéité et donc l'homogénéité en épaisseur. En plus de faire affleurer les NTCs de la matrice époxy, ce processus permet d'abraser chacune des faces du nanocomposites entre approximativement 100 et 300 μm , ce qui est relativement peu si l'on considère que la base et le sommet des tapis NTCs sont des zones systématiquement enchevêtrées (NTCs très ondulés et non alignés) ou perturbées par le décollement du tapis de son substrat par une lame de rasoir ([Pinault, 2005c], [Huard, 2014]).

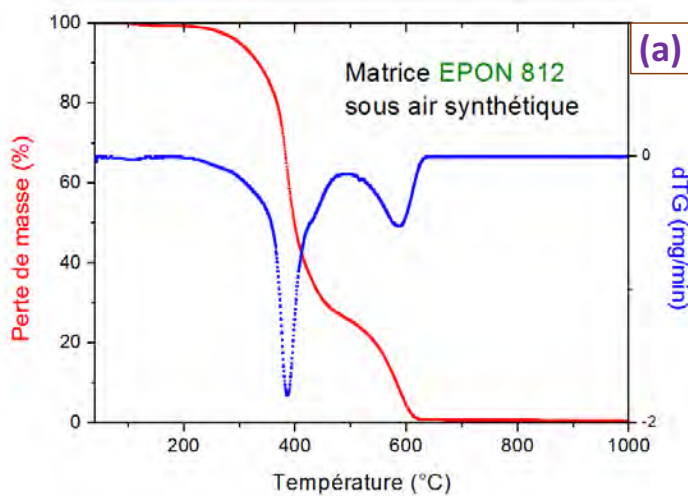
Par la suite, les éprouvettes composites poli-miroir peuvent être usinés sur les côtés soit avec la polisseuse elle-même (disque en SiC au grain grossier 80), soit à la tronçonneuse (ISOMET 4000, fabricant Buehler), soit à la scie à fil diamanté (référence Well W3241, fabricant ESCIL, diamètre de fil en acier seul / acier + gains diamantés \approx 200/260 μm) pour des découpes millimétriques très précises.

La technique de gravure sèche par RIE (pour « Reactive Ion Etching ») a également été mise en œuvre de manière à davantage faire émerger les NTCs de la matrice époxy. L'objectif est de voir si ce décapage de la résine a un effet positif sur les propriétés de conduction thermique effectuées au niveau du nanocomposite. Le procédé de gravure ionique réactive favorise permet ainsi d'attaquer le polymère en surface par un bombardement d'ions produits par un plasma, et de dégager les extrémités des nanotubes. L'appareil utilisé est un bâti de gravure RIE Plassys MG200 (plasmas possibles = SF_6 , CHF_3 , CF_4 , O_2) appartenant au SPEC de l'IRAMIS basé sur le site de l'Orme des Merisiers au CEA Saclay (équipe de P.-F. Orfila). Dans les conditions préalablement déjà optimisées par Alexandre Brouze et Florent Roussel, la machine utilisée génère un plasma de dioxygène sous une tension d'accélération appliquée de 130 V, alimenté par un débit de gaz de 10 cm^3/min à une pression de 5.10^{-3} mbar [Roussel, 2012]. La durée de gravure détermine la quantité de polymère éliminée ; les durées de l'attaque plasma utilisées dans cette étude sont de 1 et 2 minutes (au-delà, l'extrémité des NTCs commence à s'amorphiser et à se dégrader).

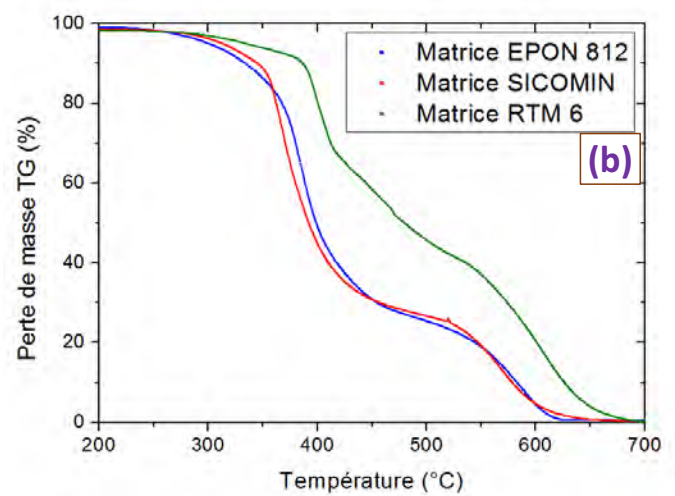
Annexe 7 : Comportement en température des trois systèmes époxy employés sous air synthétique et sous argon

La figure 6.5 (a) ci-dessous représente le thermogramme sous air (courbe rouge) ainsi que la dérivée (courbe bleue) de la matrice EPON 812, ainsi que la superposition des thermogrammes correspondant aux trois matrices époxy réticulés employés sous une atmosphère oxydante (air synthétique).

Pour rappel, le programme en température consiste à imposer une rampe de l'ambiante jusqu'à 150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min, puis un palier durant 15 à 30 min suivi d'une nouvelle rampe de 150 à 1 000°C à 10°C/min et d'un nouveau palier de 30 minutes à 1 000 °C pour terminer par un refroidissement jusqu'à l'ambiante à une vitesse de 40 °C/min.



(a)



(b)

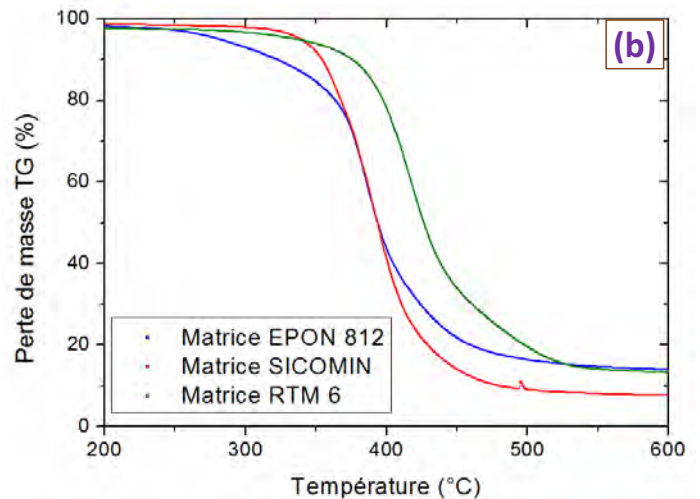
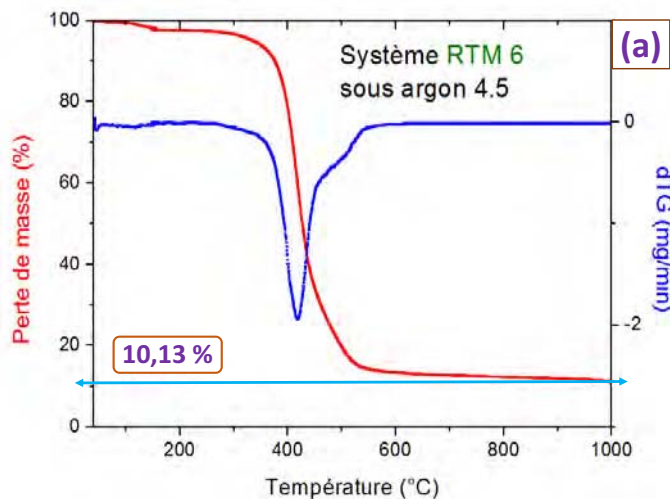
10,13 %

thermique sans que l'atmosphère (oxydante, inerte) ne joue une influence significative [Mairesse, 1999] ;

- iii) Une troisième perte de masse beaucoup plus douce et moins intense comprises entre 460 et 540 °C pour la matrice EPON 812 seule (perte de masse d'amplitude 10 %), entre 480 et 520 °C pour la SICOMIN seule (perte de masse d'amplitude 10 %), et entre 420 et 535 °C pour la RTM 6 (perte de masse d'amplitude 25 %) ;
- iv) Une quatrième perte de masse brutale mais moins intense que la deuxième correspondant au premier pic de décomposition visible au niveau de courbes de dérivées des pertes de masse (le pic de décomposition ressemble plus à un épaulement) s'étendant de 540 à 630 °C pour le système EPON 812 (extremum de la dérivée à 585 °C, perte de masse relative d'amplitude 25 %), de 520 à 630 °C pour le système SICOMIN (extremum de la dérivée à 570 °C, perte de masse relative d'amplitude 27 %), et de 535 à 690 °C pour le système RTM 6 (extremum de la dérivée à 610 °C, perte de masse relative d'amplitude 40 %). Il correspond à la décomposition finale du carbone résiduel (appelé char ou coke de carbone, lequel n'a pas été décomposé thermiquement lors des 2èmes et 3èmes étapes de perte de

(a)

(b)

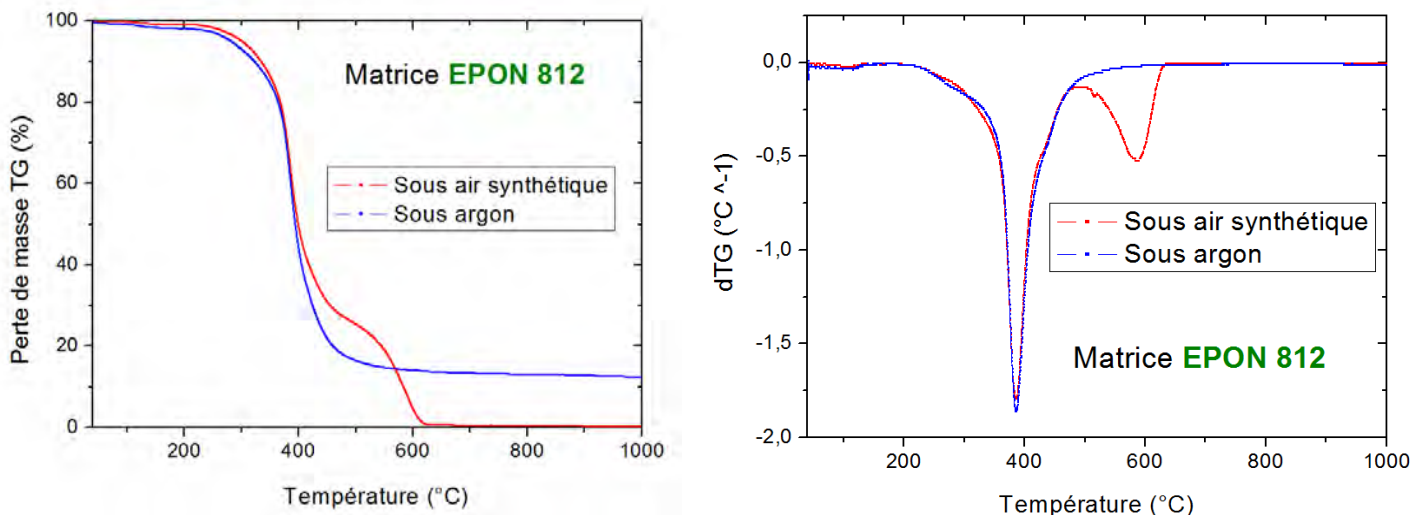


décomposition plus lente que celle de l'EPON 812 avant 370°C, et à l'inverse plus rapide à partir de 400°C. Quant à la matrice RTM 6, elle se décompose dans l'ensemble plus lentement que les deux premières citées allant jusqu'à atteindre un écart de 60-70°C pour un taux de perte de masse final quasi-identique à celui de la matrice EPON 812.

De manière plus détaillée, les trois systèmes époxy se décomposent sous argon en trois étapes distinctes :

- i) Une première perte de masse progressive débutant vers 220 °C jusqu'à environ 340 °C (matrices EPON 812 et SICOMIN), et de 280 jusqu'à 370 °C (matrice RTM 6) avec des pertes de masse relative d'amplitudes égales à 13 % (EPON), 5 % (SICOMIN) et 8 % (RTM 6) à ces mêmes températures respectives de fin de perte de masse. Le phénomène est quasiment identique sous air et sous argon ;
- ii) Une seconde perte de masse intense et brutale située entre 340 et 420 °C pour le système EPON 812 (extremum de la dérivée à 385 °C, perte de masse d'amplitude 57 %), entre 340 et 440 °C pour le système SICOMIN (extremum de la dérivée à 395 °C, perte de masse d'amplitude 80 %) et entre 370 et 455 °C pour le système RTM 6 (extremum de la dérivée à 420 °C, limitée à une perte de masse relative d'amplitude 58 %). Elle correspond à la même perte de masse détectée sous air et causée par l'effet thermique ; cela confirme bien que l'atmosphère (oxydante ou inerte) ne joue pas une influence significative dans les gammes de température relatives à chaque matrice époxy ;
- iii) Une troisième perte de masse beaucoup plus douce et moins intense comprise entre 420 et 480 °C pour la matrice EPON 812 seule (perte de masse d'amplitude 16 %), entre 440 et 500 °C pour la SICOMIN seule (perte de masse d'amplitude 10 %), et entre 455 et 540 °C pour la RTM 6 (perte de masse d'amplitude 22 %) ;

En termes de taux résiduel de matière (voir les résultats au tableau 4.9) correspondant à la teneur en carbone qui n'a pas été décomposée en sous-produits à 1 000°C, le système EPON 812 est celui qui se décompose le moins (taux massique résiduel moyen de mesurés de $12,4 \pm 1,2$ %), suivi de près par le système RTM 6 ($10,4 \pm 0,4$ % de taux résiduel) tandis que le système SICOMIN se décompose plus fortement ($5,1 \pm 0,1$ % de masse résiduelle). Une étude similaire menée par Yin Ye dans les mêmes conditions expérimentales confirme à la fois les gammes de température de décomposition ainsi que les taux de masse résiduels (légèrement supérieurs aux nôtres) pour les systèmes respectifs SICOMIN ([250 ; 550 °C] et environ 7,0 % en masse) et RTM 6 ([250 ; 500 °C] et 12,3 % en masse) [Yin Ye, 2012]. Si l'on superpose maintenant les courbes de perte de masse et de la dérivée de celle-ci pour chacun des trois systèmes époxy respectifs sous air synthétique et sous argon, les courbes suivantes (figure 6.7) représentant uniquement le système EPON 812 (mais représentatives des trois matrices employée) permettent de segmenter de manière plus fine leur décomposition en gammes de température:



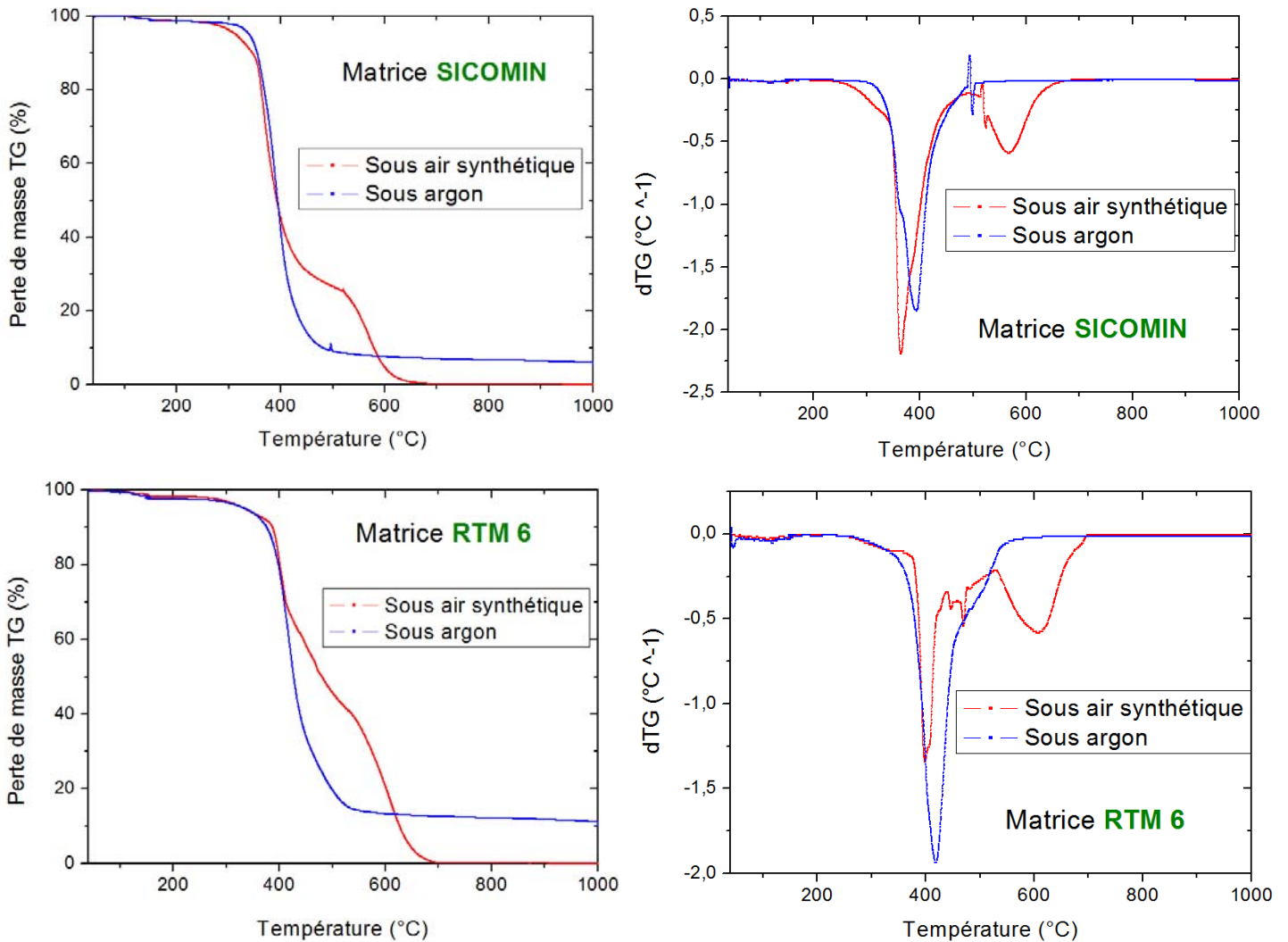


Figure 6.7: thermogrammes et courbes de la dérivée de la perte de masse respectivement superposés en fonction de la température pour les matrice époxy respectives EPON 812, SICOMIN et RTM 6 sous air synthétique et sous argon.

On remarque que les premiers pics de décomposition des courbes dérivées du système EPON 812 sous air et sous argon se superposent parfaitement, tandis que les systèmes SICOMIN et RTM 6 voient un léger décalage de 10-20°C vers les hautes températures pour la courbe sous argon (par rapport à celle sous air) avec néanmoins de grandes ressemblances respectives jusqu'à 450-470°C pour leur courbes sous air et sous argon. A l'inverse au-delà de 500 °C, on remarque qu'un second pic de décomposition est systématiquement présent sous air synthétique tandis que le seul premier pic de décomposition est présent sous argon. Comme déjà expliqué précédemment, le premier pic de perte masse importante correspond à la dégradation thermique des composés organiques libérant à la fois des constituants volatiles et du carbone solide recombéné, tandis que le second pic conséquent de perte de masse sous air correspond à l'oxydation du carbone résiduel. Nous n'avons pas cherché à aller plus loin concernant l'étude de la nature des sous-produits formés et des mécanismes de décomposition qui leur ont donné naissance au travers d'analyse physico-chimiques plus poussées (spectrométrie de masse, DSC...), l'objectif premier de ces ATG étant de déterminer les rapports volumiques de la proportion de matrice époxy sur celle en NTCs alignés au niveau des différents types de nanocomposites 1D préparés.

Annexe 8 : Spectres Raman bruts et déconvolués sur chacun des trois types de tapis de NTCs alignés préparés sur les zones du haut, du milieu et du bas de la tranche de chacun d'eux

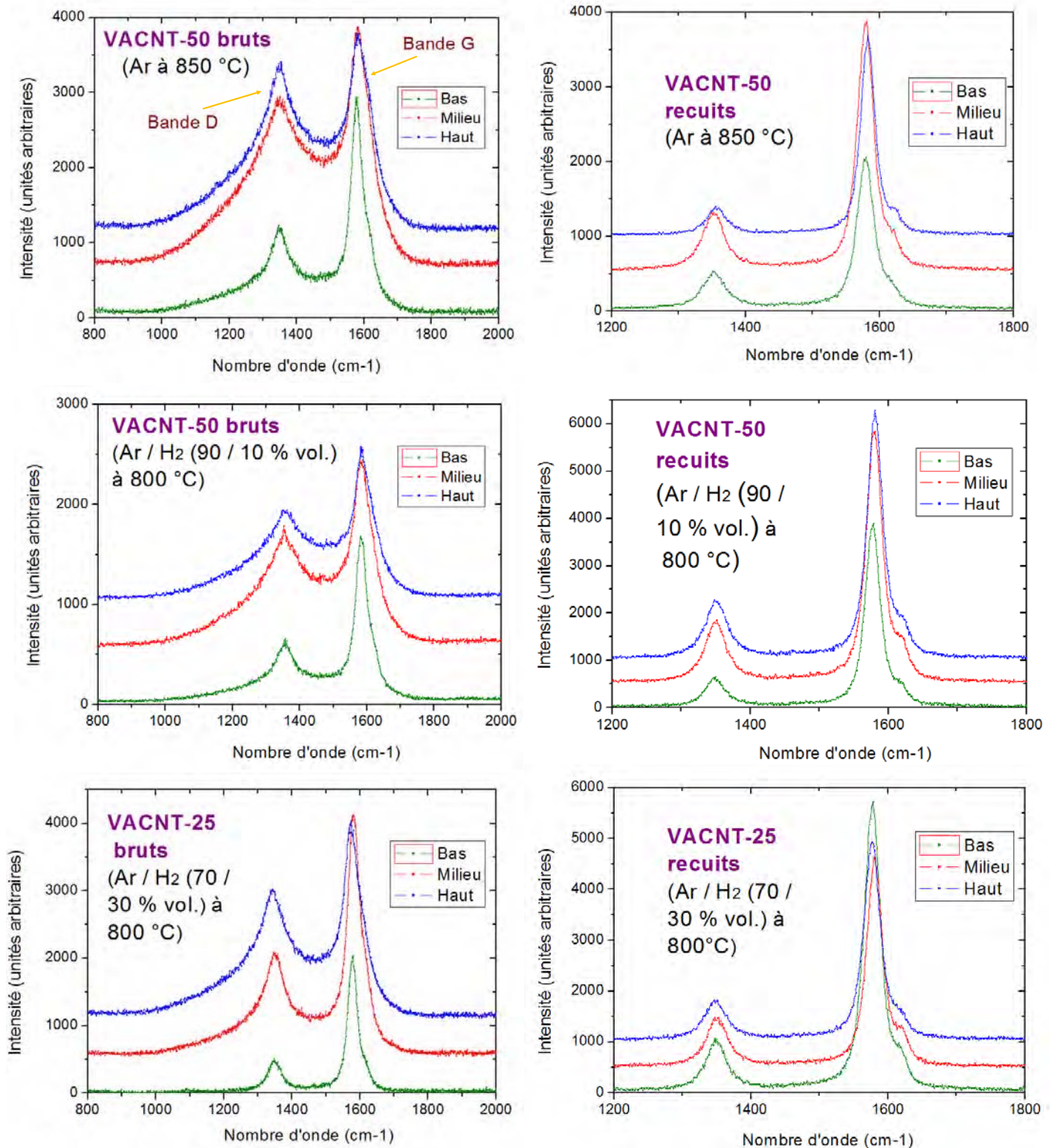
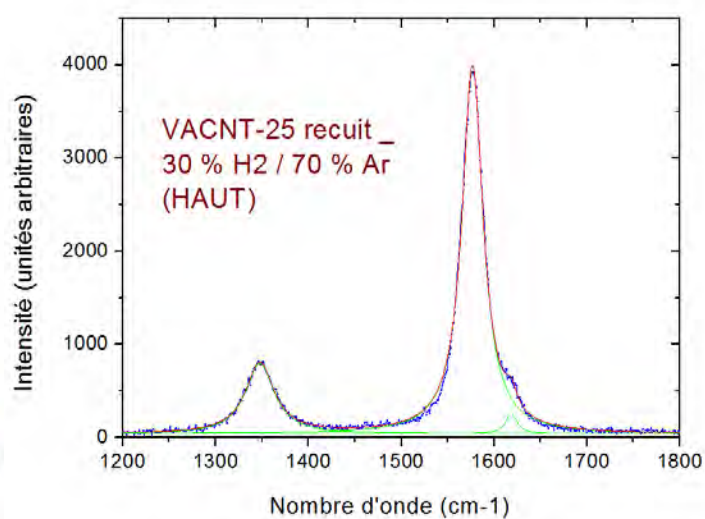
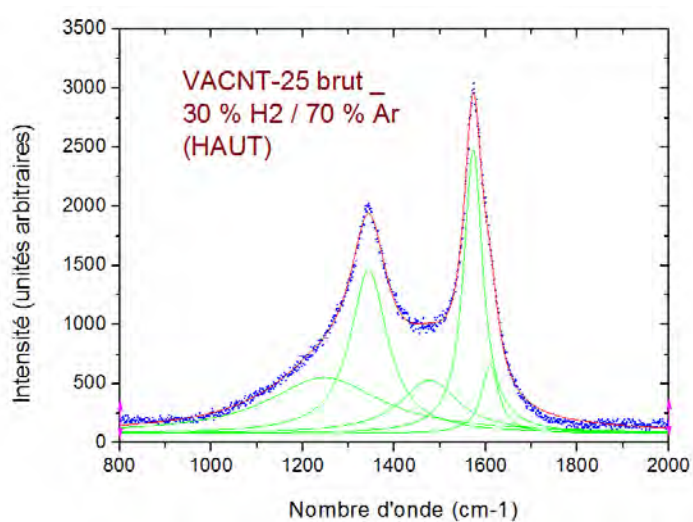
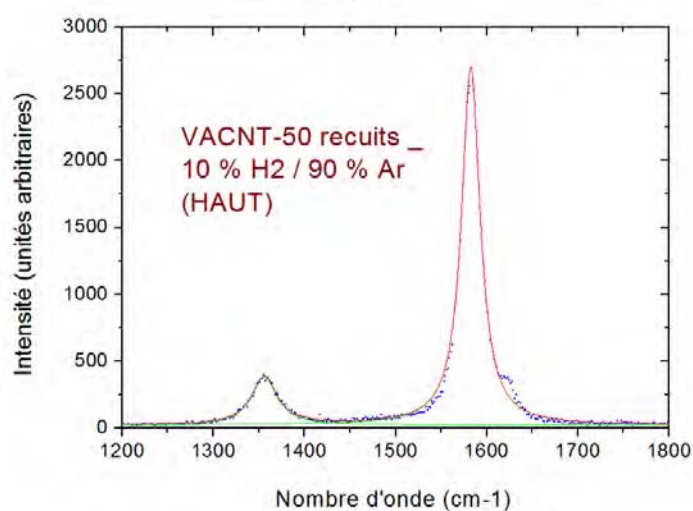
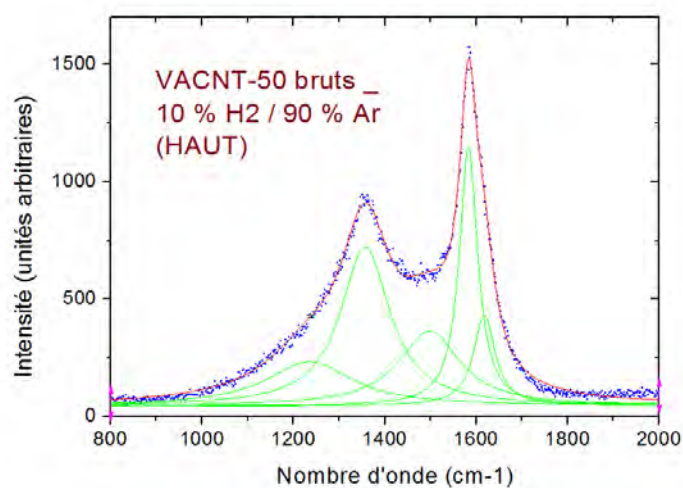
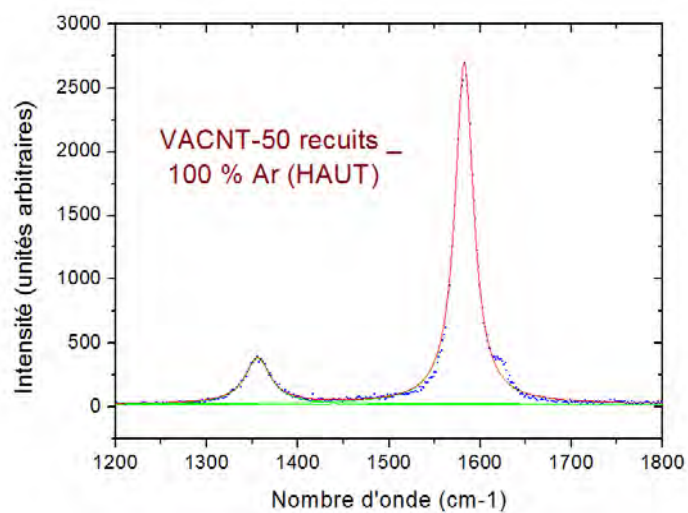
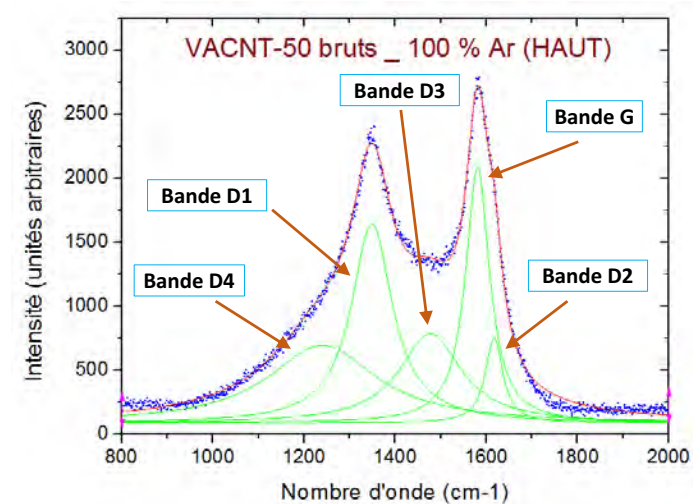


Figure 6.8: spectres Raman ($\lambda = 532$ m) des trois types de tapis de VACNT-50 et VACNT-25, à l'état brut (entre 800 et 2 000 cm⁻¹) et recuit (entre 1 200 et 1 800 cm⁻¹). Les spectres correspondant à trois positions distinctes (bas, milieu, haut du tapis) de la tranche de chaque tapis de NTCs alignés, avec un décalage de 500 unités en intensité (ou hauteur) pour chacun d'entre eux.



représentés à l'état brut (entre 800 et 2 000 cm⁻¹) et recuit (entre 1 200 et 1 800 cm⁻¹).

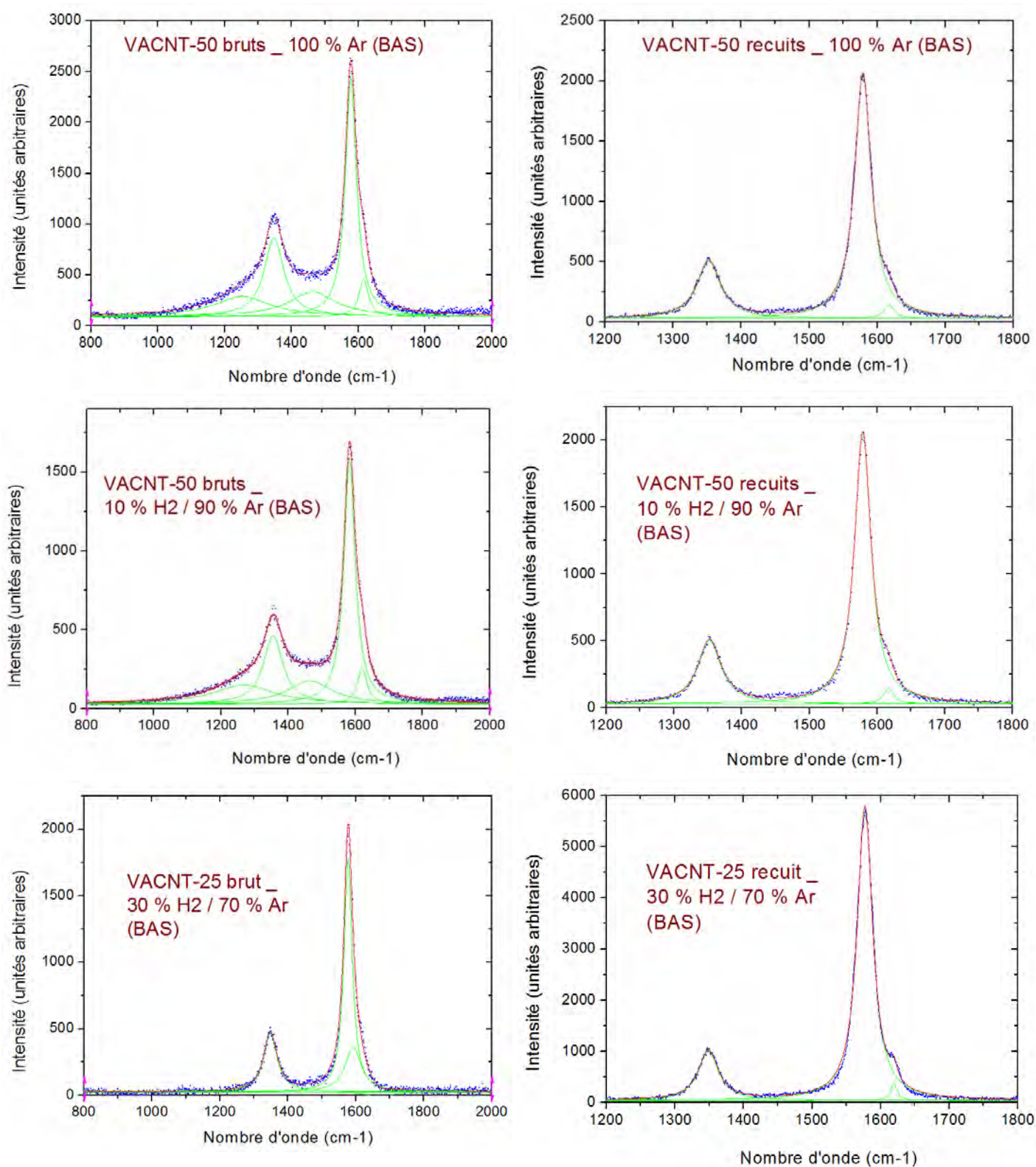
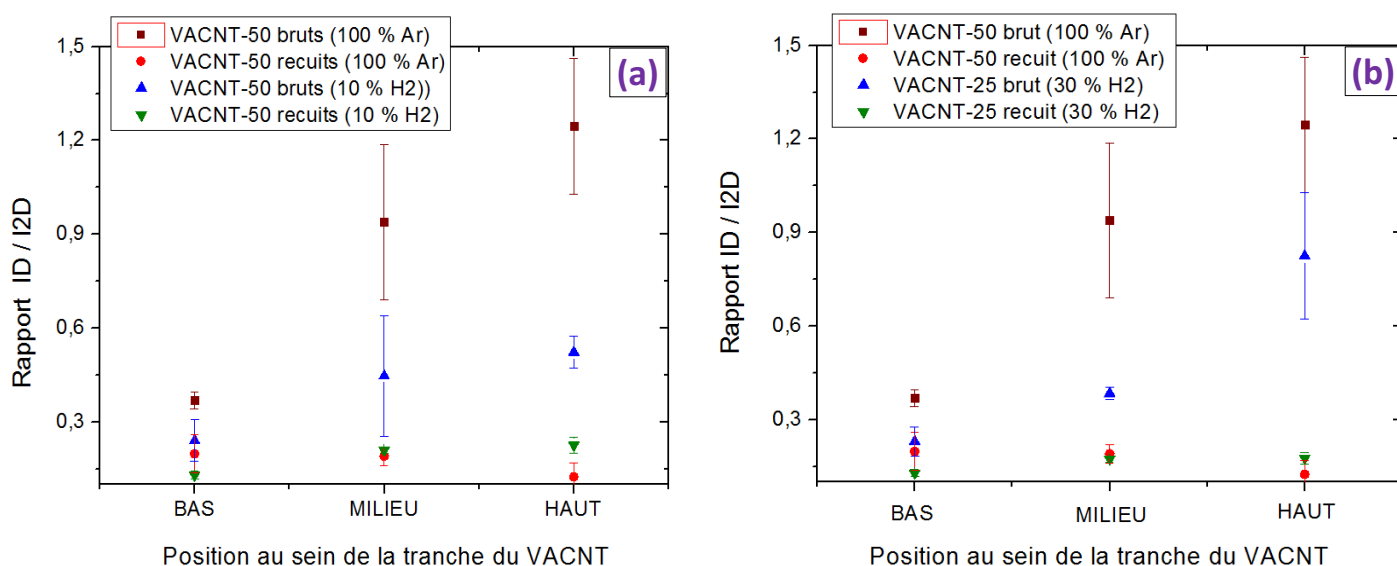


Figure 6.10: bandes déconvoluées des différents spectres Raman ($\lambda = 532$ m) correspondant au bas de la tranche (zone proche de la base) de tapis de VACNT-50 synthétisés sous argon à 850 °C, de tapis de VACNT-50 synthétisés sous Ar / H₂ (90 % vol. / 10 % vol.) à 800 °C et de tapis de VACNT-25 synthétisés sous Ar / H₂ (70 % vol. / 30 % vol.) à 800 °C. Les spectres sont représentés à l'état brut (entre 800 et 2 000 cm⁻¹) et recuit (entre 1 200 et 1 800 cm⁻¹).

Les quatre bandes de défauts, et en particulier les bandes D3 et D4, voient leur intensité et leur aire



BAS MILIEU HAUT
Position dans la tranche du VACNT

Figure 6.12 : rapport d'intensité en hauteur des bandes ID4 sur IG en fonction de la position au sein de la tranche des trois types de tapis de NTCs à l'état brut.

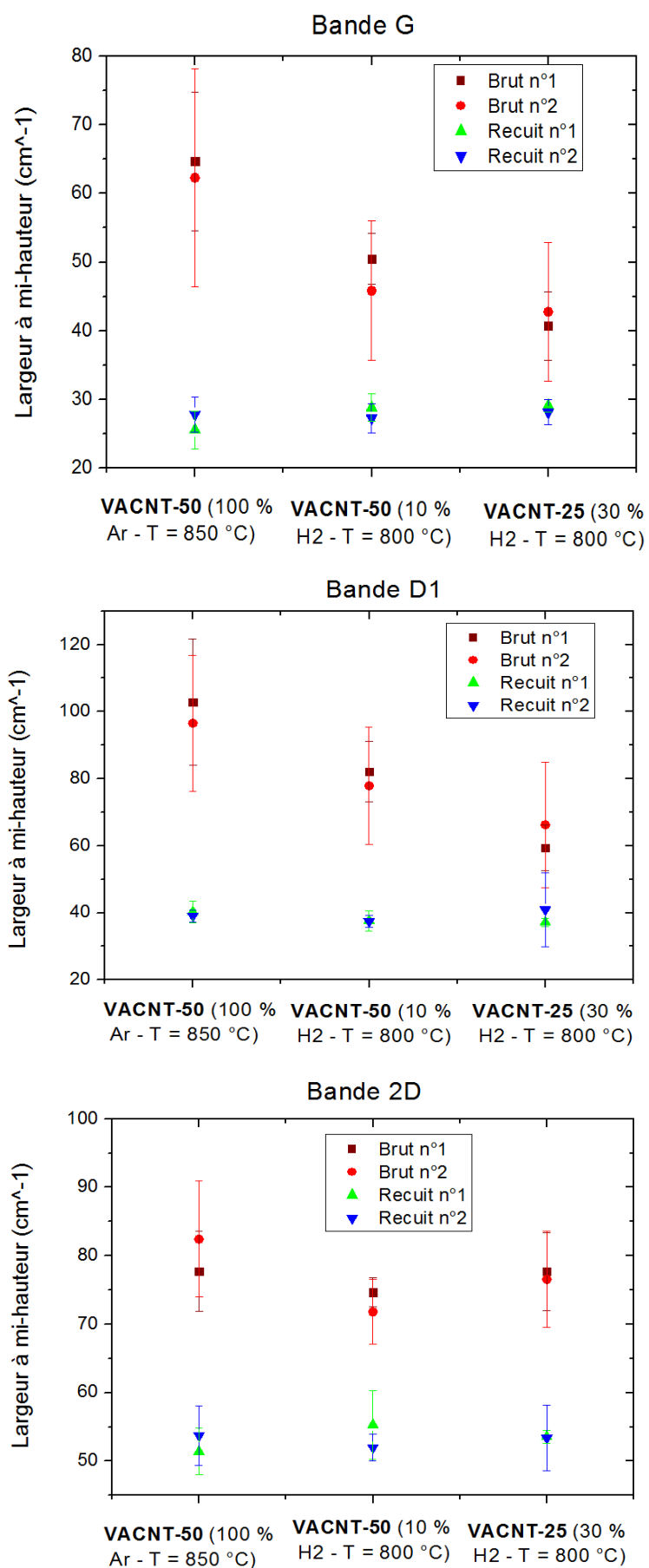


Figure 6.13 : Valeurs moyennes des largeurs à mi-hauteur des bandes principales G, D1 et 2D pour les trois différents types de tapis de VACNT respectifs synthétisés (VACNT-50 et VACNT-25). Les valeurs résultent d'une moyenne effectuée sur neuf zones tout le long de la tranche des tapis de NTCs (trois analyses en bas, au milieu et en haut de chacun des tapis).

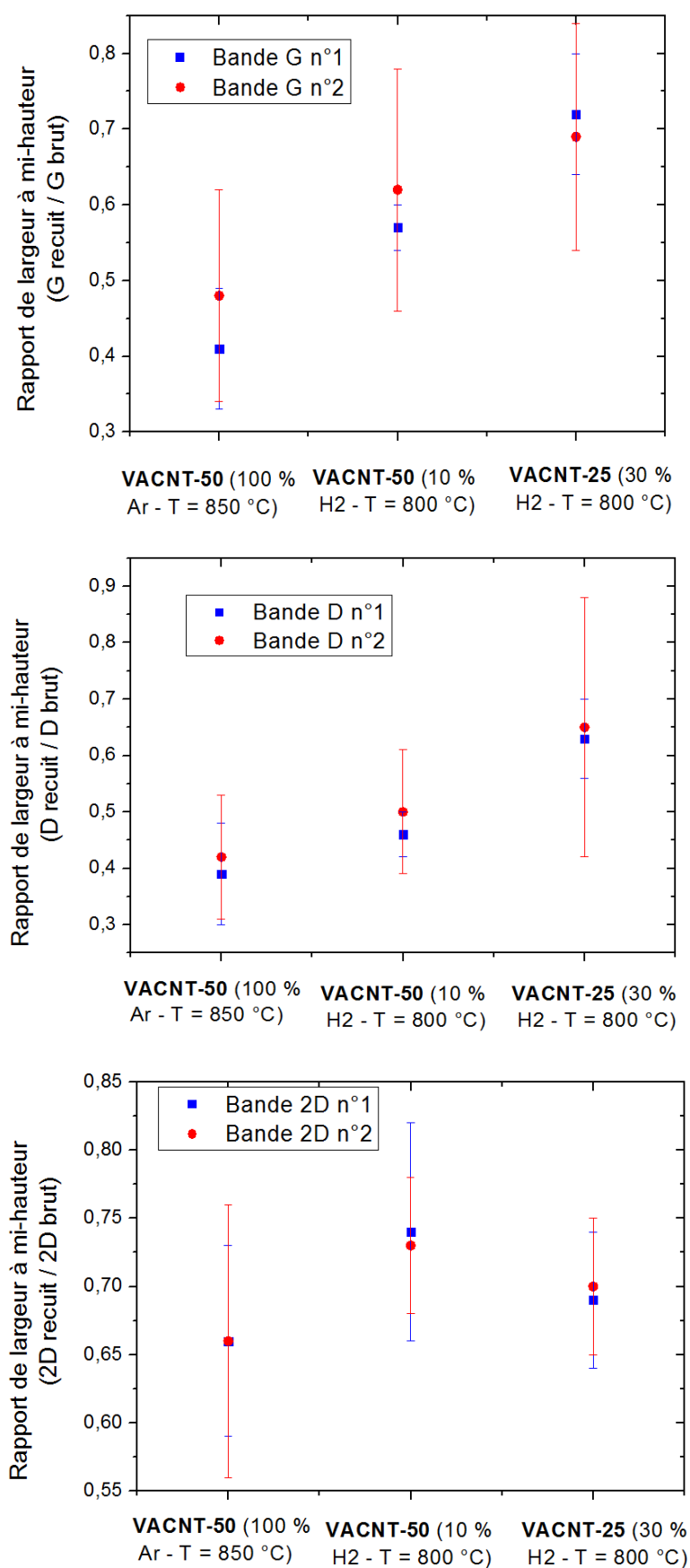
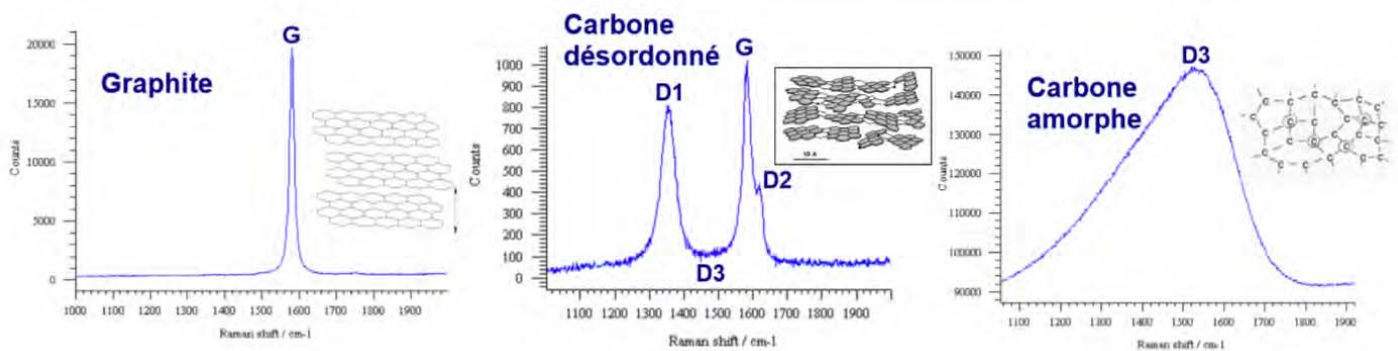


Figure 6.14 : Valeurs moyennes des rapports de largeurs à mi-hauteur des bandes principales G, D1 et 2D à l'état recuit sur ces mêmes largeurs à mi-hauteur respectives à l'état brut, au niveau des trois différents types de tapis de VACNT respectifs synthétisés (VACNT-50 et VACNT-25). Les valeurs résultent d'une moyenne effectuées sur neuf zones tout le long de la tranche des tapis de NTCs (trois analyses en bas, au milieu et en haut de chacun des tapis).

En support des rapports d'intensité des hauteurs de bandes caractéristiques, le tracé des largeurs à mi-hauteur des bandes D1, G et 2D a également été effectué au niveau des trois principaux types de VACNT préparés afin de vérifier les tendances précédemment établies (voir figure 6.13). Chaque point résulte d'une moyenne effectuée sur toute l'épaisseur de la tranche des tapis de NTCs (trois valeurs obtenues pour chacune des positions considérées (bas, milieu, haut) du chacun des tapis, donc sur neuf valeurs au total). Deux échantillons de chaque famille sont systématiquement tracés pour vérifier la reproductibilité des tendances.

On constate de façon claire que les largeurs à mi-hauteur moyennées des bandes D1 et G diminuent

(c)



La figure 6.15 ci-dessus indique que dans la grande majorité des structures carbonées, nous avons un état semi-désordonné intermédiaire entre celui du graphite (une seule bande G intense et de très faible largeur à mi-hauteur située vers $\tilde{\nu} = 1\,581\text{ cm}^{-1}$ traduisant un matériau parfaitement graphitisé) ou du carbone diamant, et celui du carbone amorphe (matérialisé par une seule bande D3 large et dissymétrique centrée autour de $1\,500\text{ cm}^{-1}$, représentative du désordre et de l'irrégularité, causée par une absence totale d'ordre à courte distance ([Charon, 2012], [Choi, 2013])).

Annexe 9 : Profil des vitesses de croissance moyennes de VACNT-25 déterminé par rapport à la position au sein du réacteur sur des substrats de petites et grandes dimensions

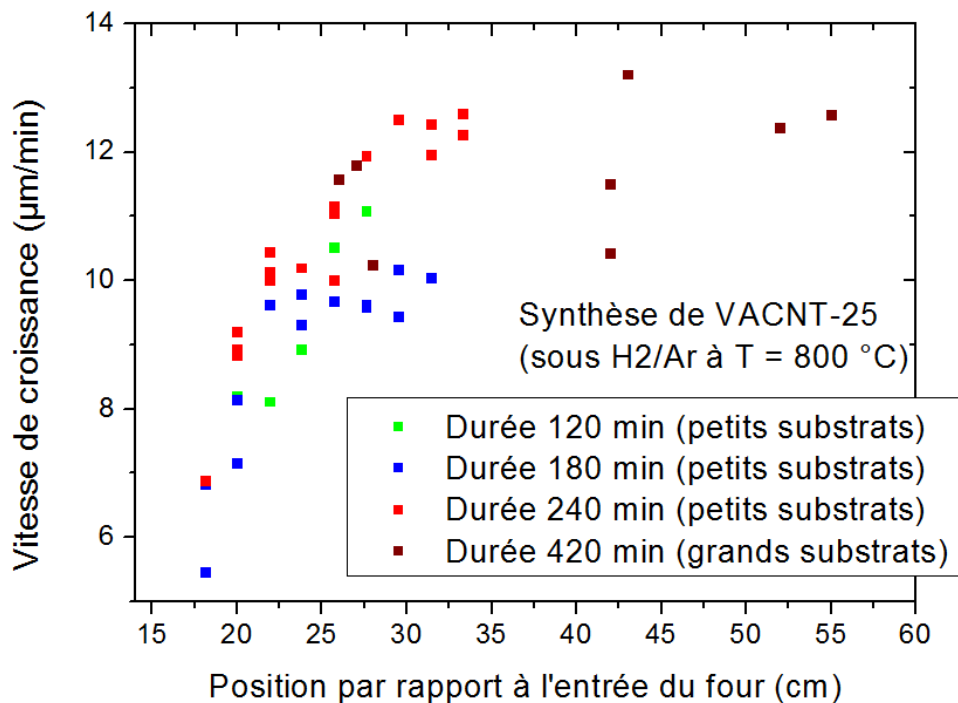


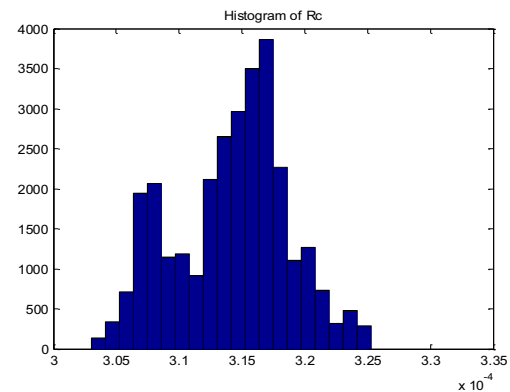
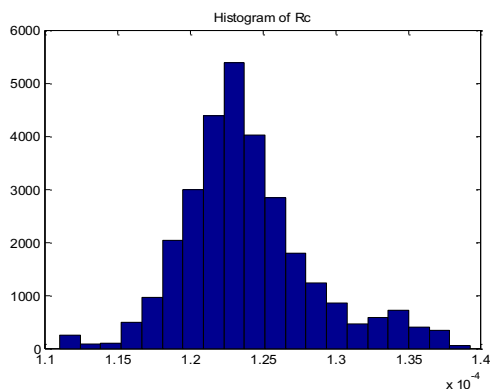
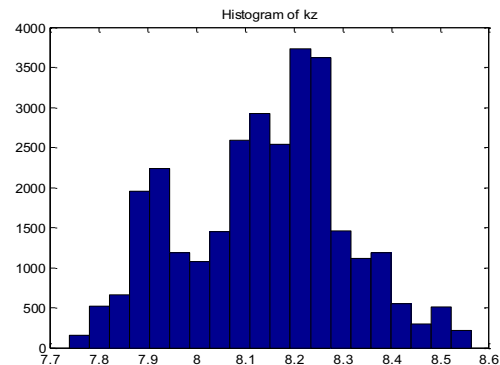
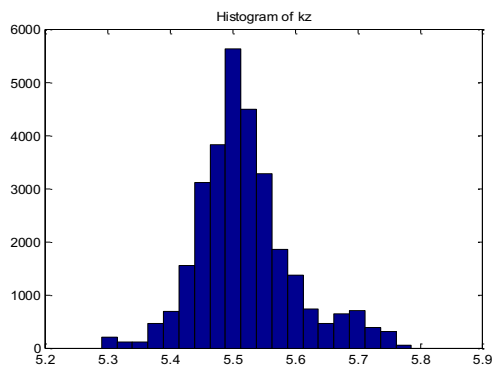
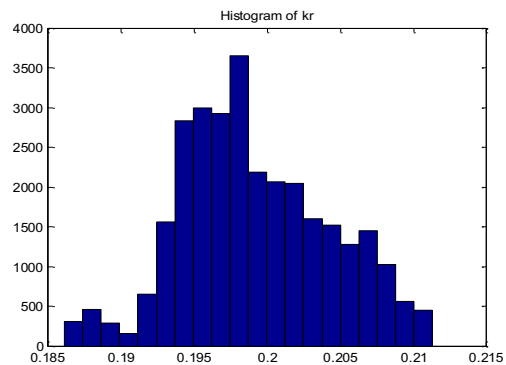
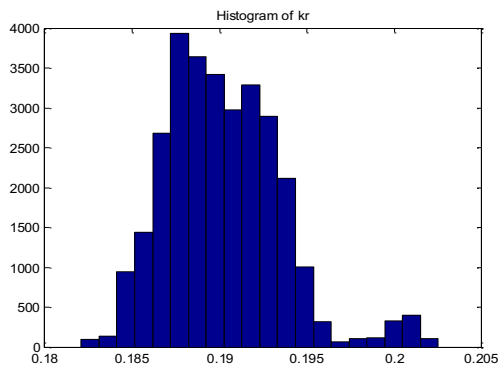
Figure 6.16 : Evolution de la vitesse de croissance de tapis de VACNT-25 de différentes dimensions en fonction de leur position au sein du réacteur pour différentes durées de synthèse.

Annexe 10 : Résultats des traitements par méthode inverse à partir des mesures réalisées par Hot Disk entre deux plaques composites identiques (les faces respectives du dessus et du dessous se trouvent en contact avec la sonde)

Composite tapis de **VACNT-50 brut (*) / EPON 812 n°1**

Face du **DESSUS**

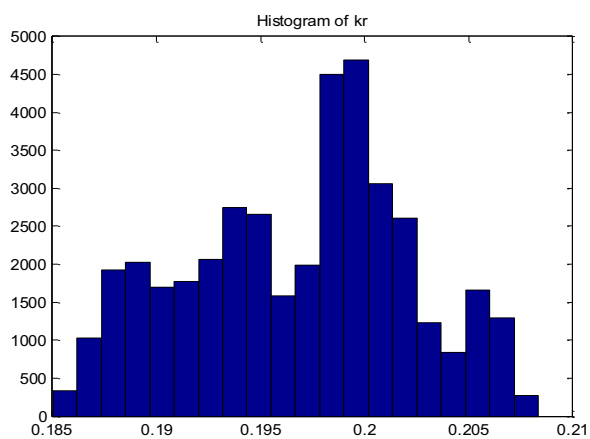
Face du **DESSOUS**



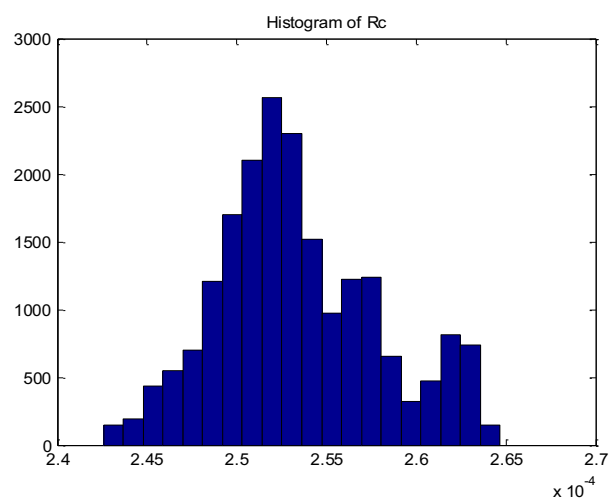
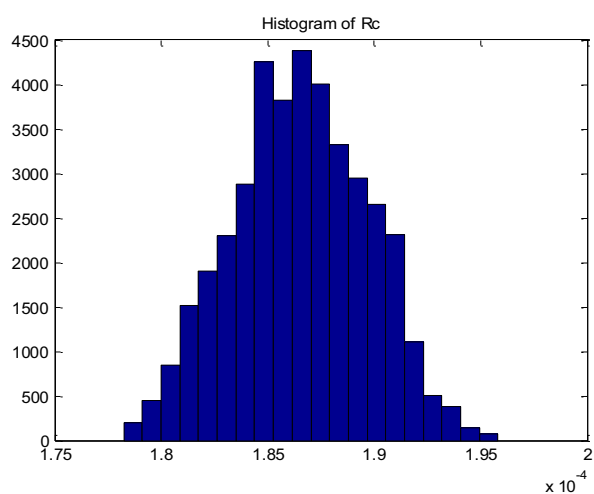
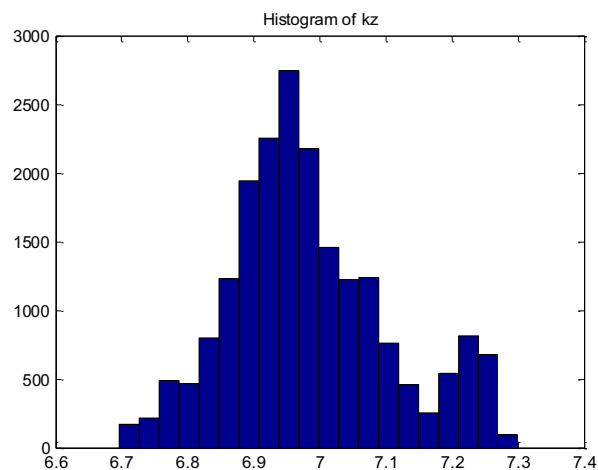
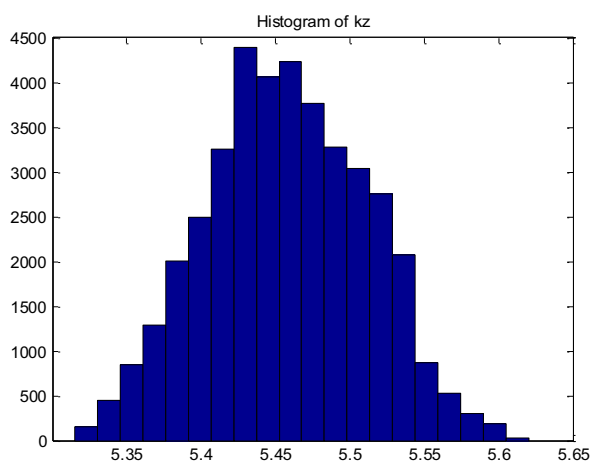
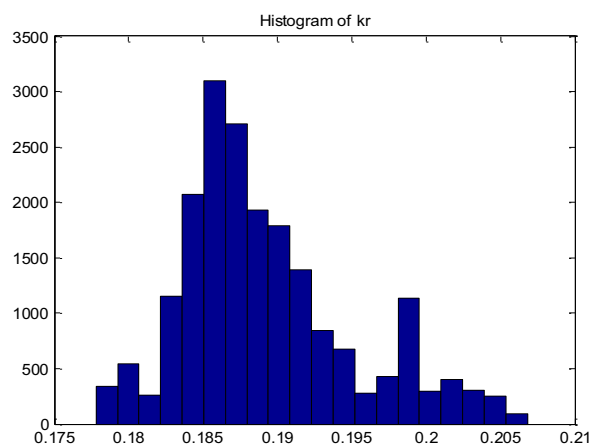
effectuée au HOT DISK avec la sonde en contact avec les faces du dessus et du dessous du composite « VACNT-50 brut (*) / EPON 812 n°1 ».

Composite tapis de VACNT-50 brut / EPON 812 n°2

Face du **DESSUS**

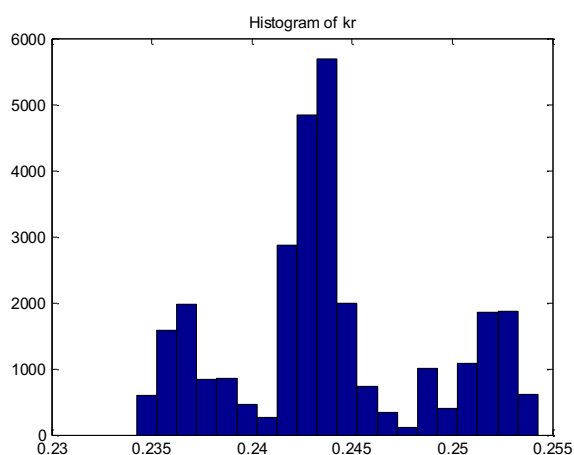


Face du **DESSOUS**

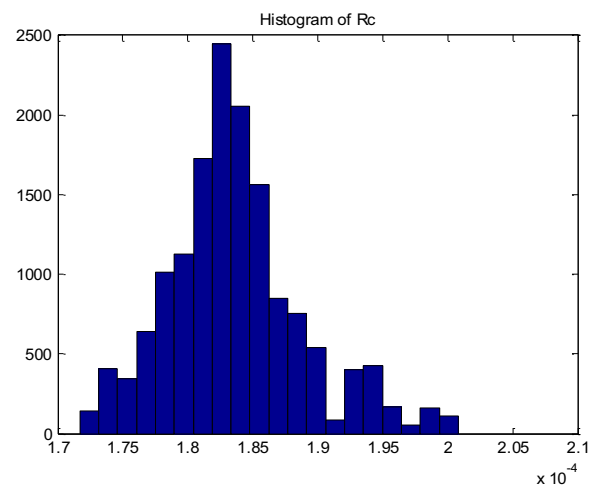
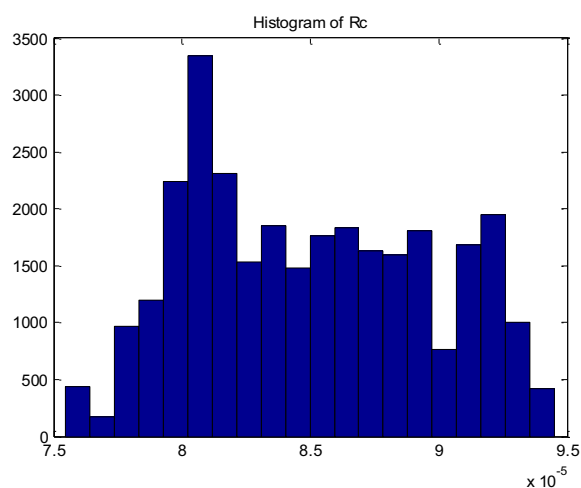
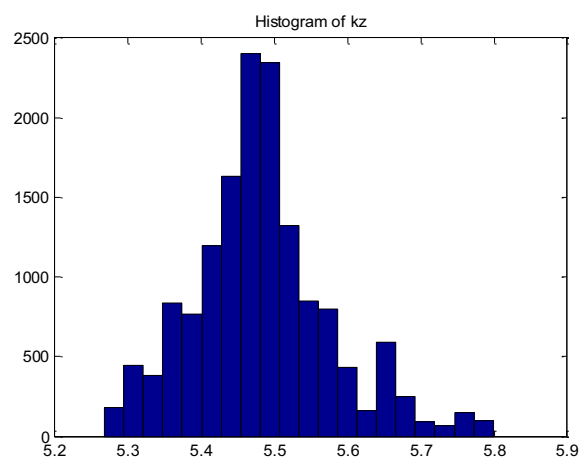
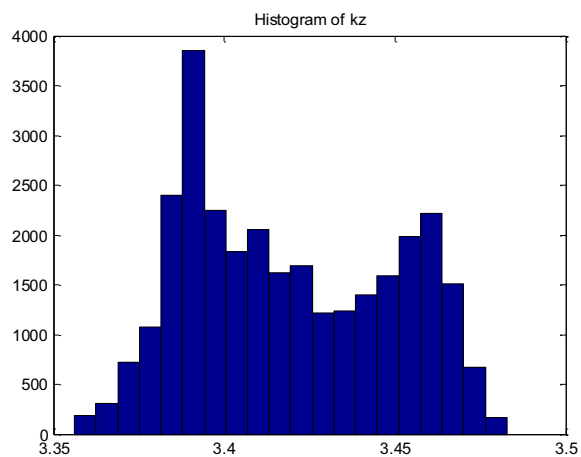
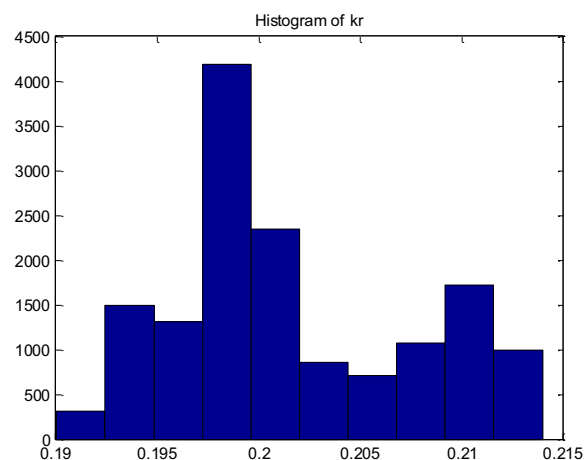


Composite tapis de VACNT-50 brut / RTM 6

Face du **DESSUS**



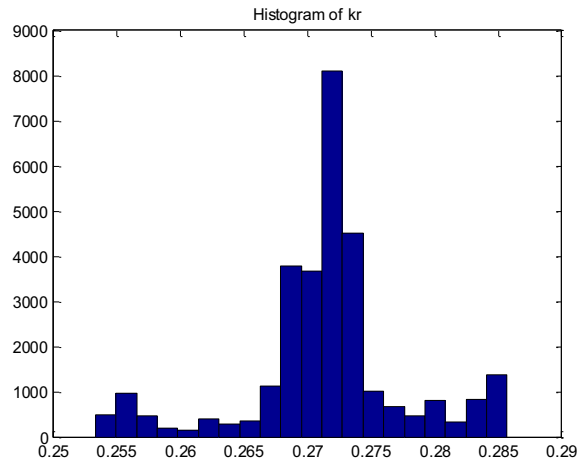
Face du **DESSOUS**



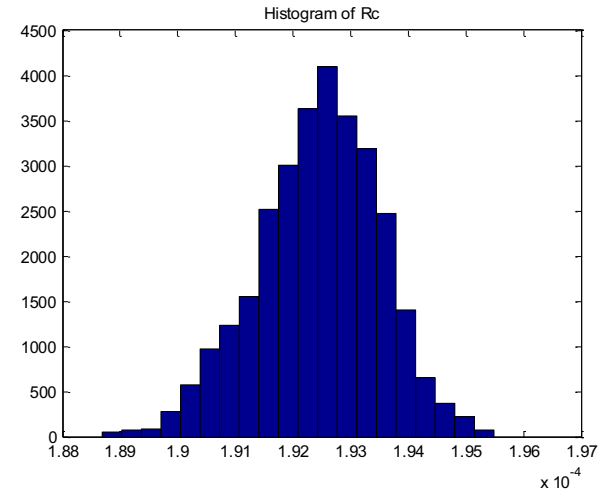
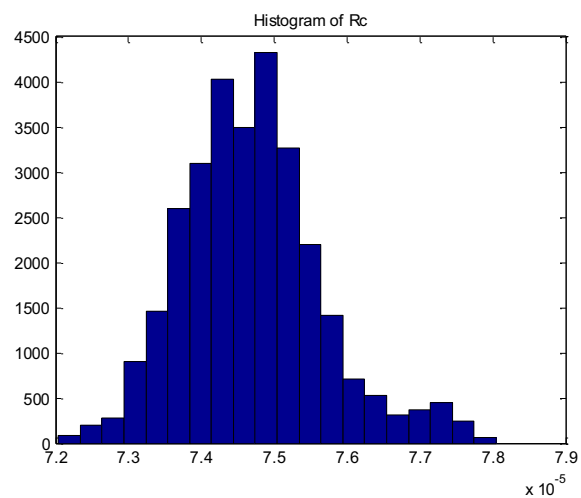
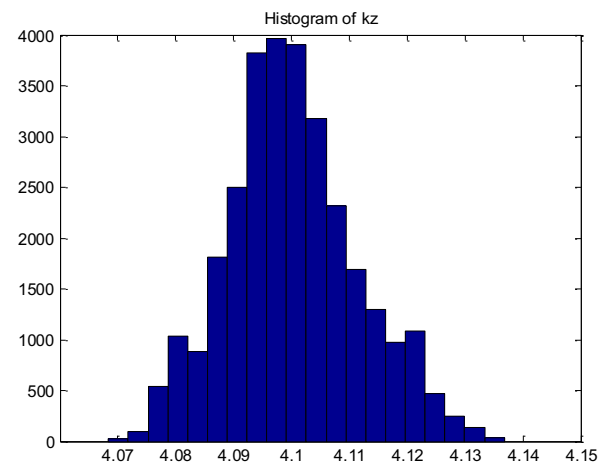
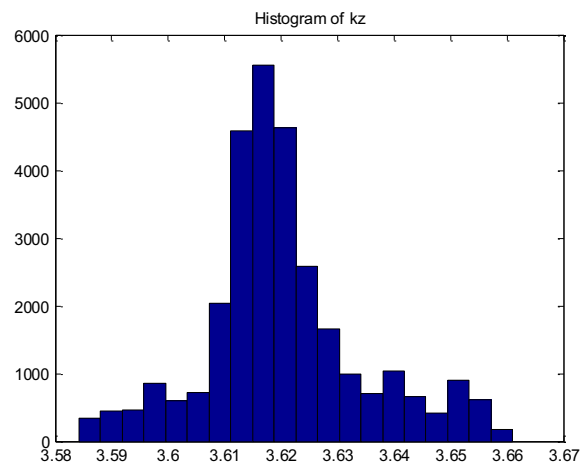
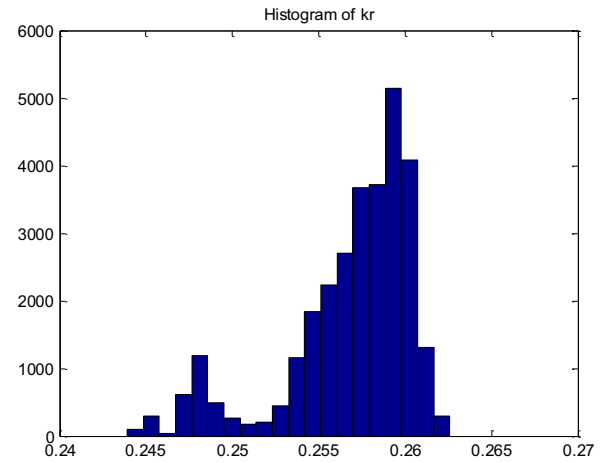
effectuée au ROT DISK avec la sonde en contact avec les faces du dessus et du dessous du composite « VACNT-50 brut / RTM 6 ».

Composite tapis de VACNT-25 brut / RTM 6

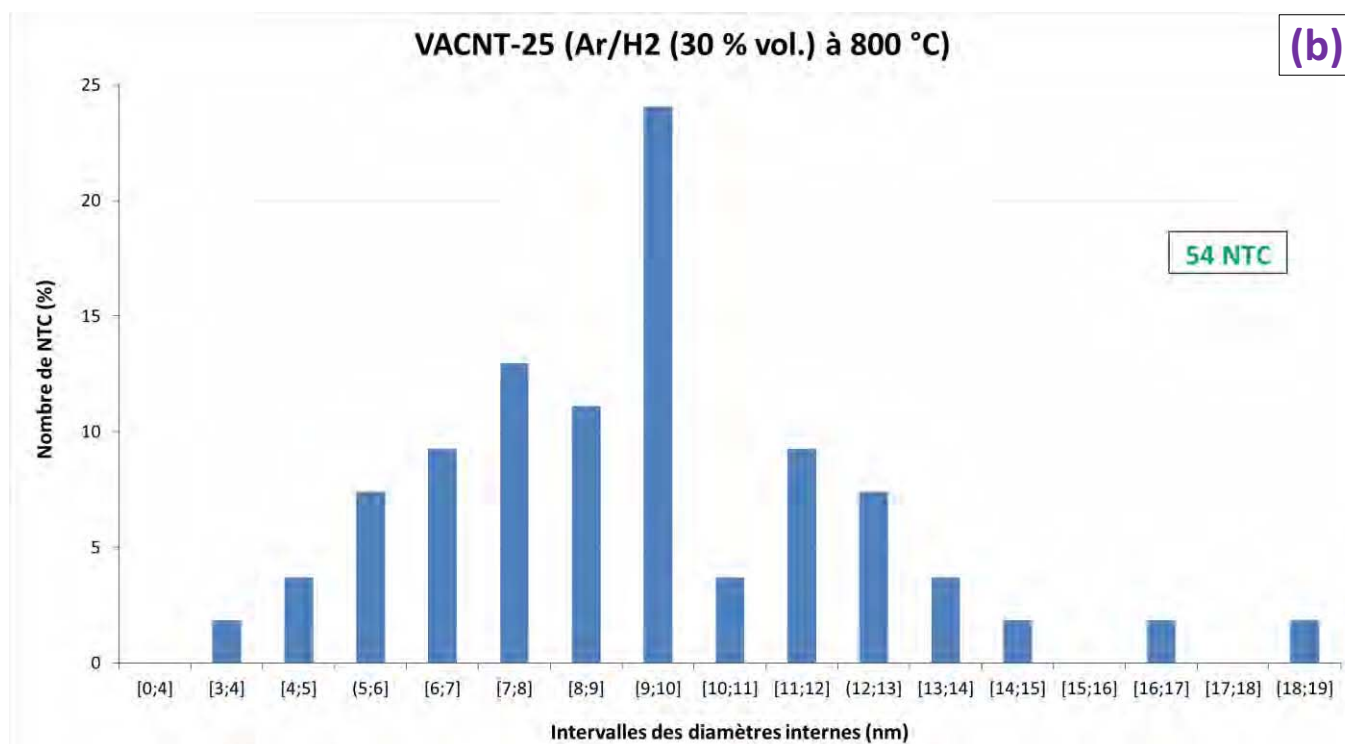
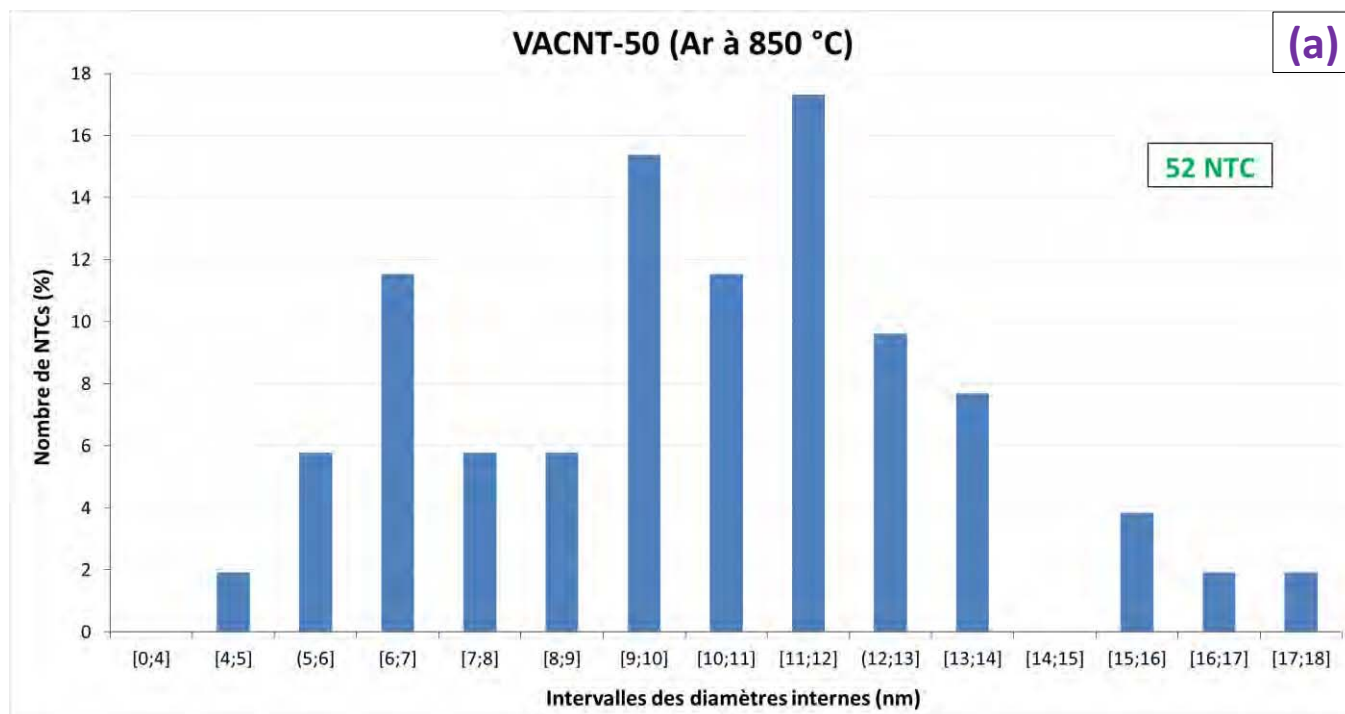
Face du **DESSUS**

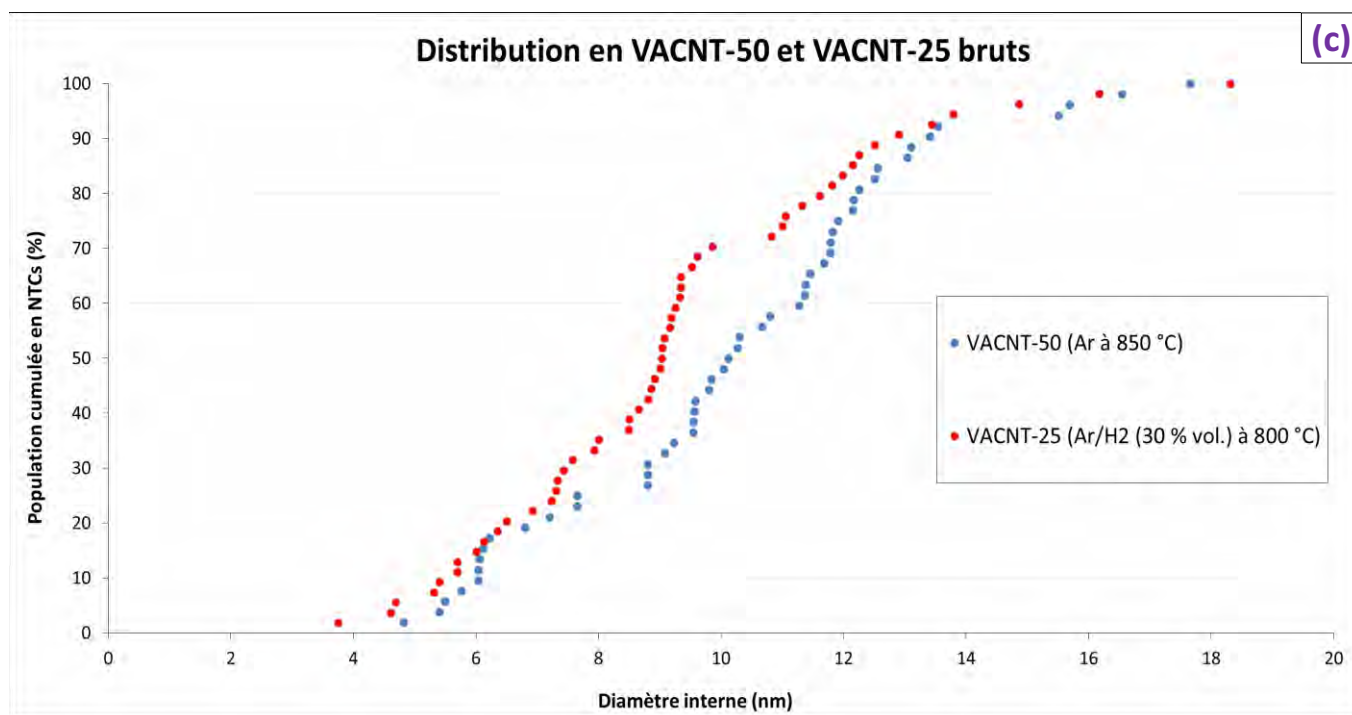


Face du **DESSOUS**



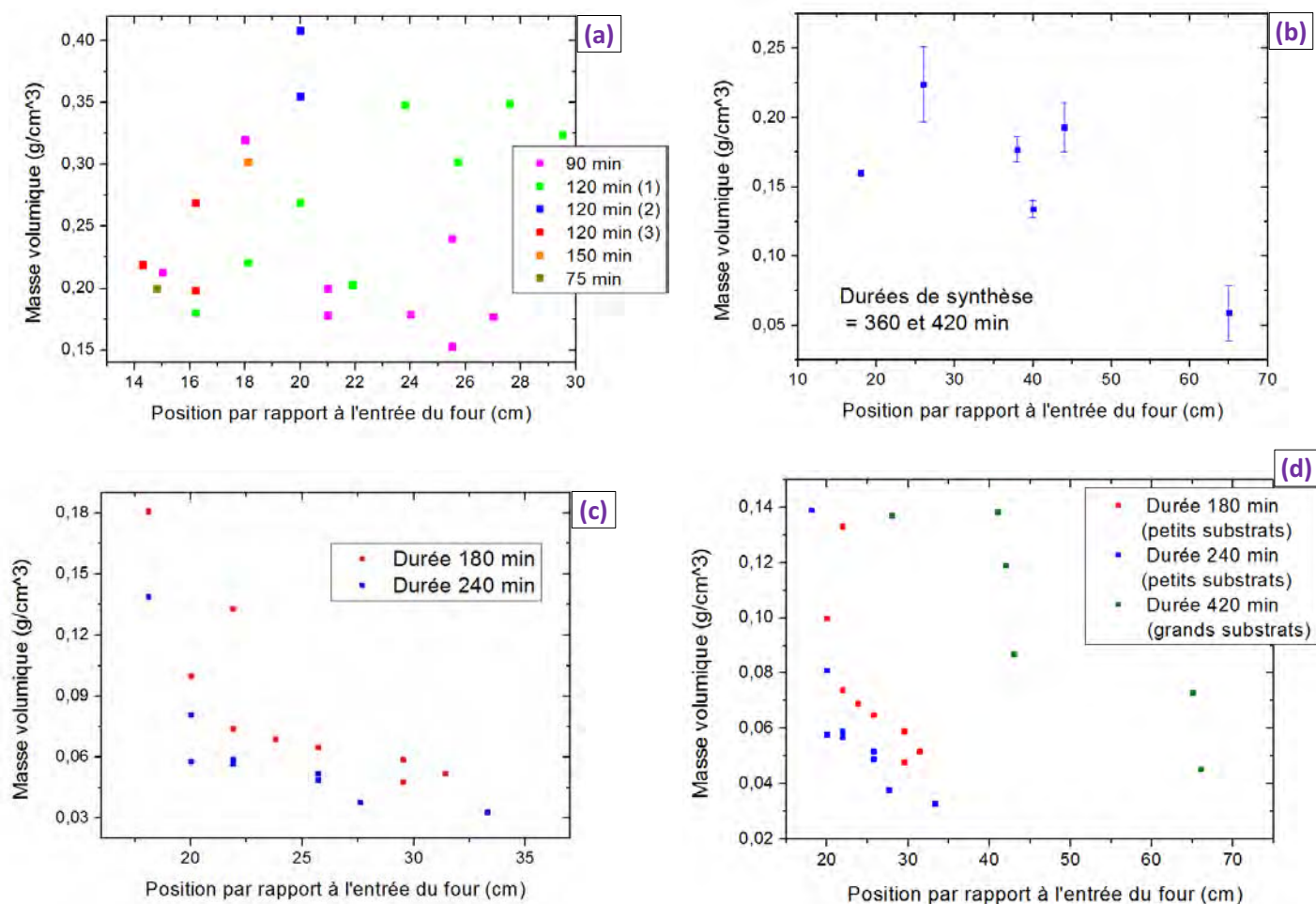
effectuée au Hot Disk avec la sonde en contact avec les faces du dessus et du dessous du composite « VACNT-50 brut / RTM 6 ».





- aux nombreux défauts de structure (intrinsèques au procédé de croissance ou créés par les ultra-sons lors de la dispersion des NTCs du tapis) qui génèrent soit un nombre différent de parois de graphène enroulées suivant la zone considérée au niveau de chaque NTC, soit des ondulations de ces plans qui devraient en toute rigueur être quasi-rectilignes si les nano-objets étaient complètement graphitisés (ce qui est bien sûr loin d'être le cas par CVD).

C'est la raison pour laquelle les valeurs moyennes des tableaux 3.3 et 6.10 ont été établies à partir de micrographies obtenues par MET à haute résolution à des grossissements au moins supérieurs à $\times 50\,000$.



plus lentement au fur et à mesure que l'on progresse en aval de l'entrée du réacteur.

Notons que les VACNT-25 ayant crû sur des substrats de grandes dimensions à l'issue de durées de synthèse importante (de plusieurs heures) semblent posséder des masses volumiques plus importantes que celles des NTCs ayant été obtenus sur des petits substrats à des durées plus courtes. Cela peut s'expliquer par la présence en surface d'une quantité plus importante de carbone à caractère amorphe voire de résidus catalytiques s'étant déposés d'autant plus fortement que la durée d'injection des précurseurs carbonés et catalytiques est élevée.

Annexe 13 : Détermination complémentaire de la densité surfacique en nombre de NTCs et de la teneur volumique en NTC au niveau de nanocomposites 1D densifiés

Une seconde méthode visant à vérifier la fiabilité des valeurs de densités surfaciques en NTCs déterminées selon la relation (Eq. 3-2) (voir tableau 3.4) a également consisté à compter visuellement sur plusieurs micrographies de MEB-FEG le nombre de nanoparticules catalytiques adhérant au substrat en quartz à l'issue d'un décollement délicat des tapis de NTCs alignés, tout en connaissant la surface considérée (des observations complémentaires ont en effet permis de mettre en évidence une quasi-inexistence de particules étant éventuellement restées au contact des NTCs positionnés à la base du tapis). Concernant les tapis épais de NTCs alignés préparés dans cette étude, la technique de comptage des nanoparticules subsistant après décollement de VACNT-50 (obtenus sous argon à 850 °C) en surface de plusieurs substrats de silicium de croissance a permis d'estimer une valeur moyenne de $(4,34 \pm 0,38) \times 10^9$ NTCs/cm², soit une valeur moyenne inférieure mais néanmoins relativement proche de celle du tableau 3.4. Cette technique part du principe que le nombre de nanoparticules catalytiques se déposant par unité de surface sur du silicium est égal à celui se déposant sur du quartz, et qu'une croissance de NTC s'initie à partir de la quasi-totalité d'entre elles.

N.B. 1: la méthode consistant à compter en surface le nombre de NTC émergeant des faces du tapis pour une surface donnée s'avère quant à elle trop imprécise du fait du mauvais alignement des NTC à chacune de leurs extrémités.

Par ailleurs, il est également possible d'employer une méthode supplémentaire pour déterminer avec précision la teneur volumique en NTC d'un nanocomposite 1D « tapis de NTC / époxy » complètement densifié ou le rapport massique de la quantité de matrice époxy sur celle de NTC est également possible (en plus du raisonnement basé sur la relation (Eq. 3-1) au chapitre 3 via un ratio de masses volumiques, ou encore de la démarche explicitée aux équations (Eq. 4-6) et (Eq. 4-7) dans la section 4.3.3. ii) à partir d'analyses thermogravimétriques sous air et sous argon). Il s'agit de l'attaque chimique à l'acide sulfurique auquel est ajouté au goutte à goutte du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)" (norme AFNOR EN NF 2564, "Série aérospatiale - Stratifiés de fibres de carbone - Détermination de la teneur en fibres en résine et du taux de porosité », novembre 1998). Cette attaque exothermique ne va dégrader que la résine époxy sans causer de dommage aux NTCs qui sont chimiquement inertes et insensibles au pH. Connaissant en effet la masse initiale de composite, le ratio de la masse résiduelle du tapis de NTCs alignés rincé (via plusieurs filtrations successives sur büschner) et séché au dessiccateur (sous vide durant plusieurs heures) après attaque permet de déterminer une fraction massique (et donc volumique si l'on connaît les masses volumiques de chaque constituant) en NTCs pour le nanocomposite de départ. Même si l'attaque permet de conserver le tapis initial en un seul bloc (pas de cassures en nombreux morceaux), le gros bémol de cette technique reste bien entendu son caractère destructif (pour le composite), d'autant que le tapis de NTCs alignés s'avère difficilement réimprégnable du fait de la contraction du tapis, de sa perte éventuelle de planéité et du regroupement des NTCs en fagots (pertes de propriétés). C'est la raison pour laquelle seulement quelques échantillons ont été caractérisés selon cette technique.

N.B. 2: A noter que pour des gains de temps, certaines de ces attaques chimiques ont été réalisées par la société ACRDM en collaboration avec son directeur Cédric Bellot.

Annexe 14 : Caractéristiques des systèmes époxy « SR 1710 Injection / SD 8822 » (matrice SICOMIN®) et RTM 6®

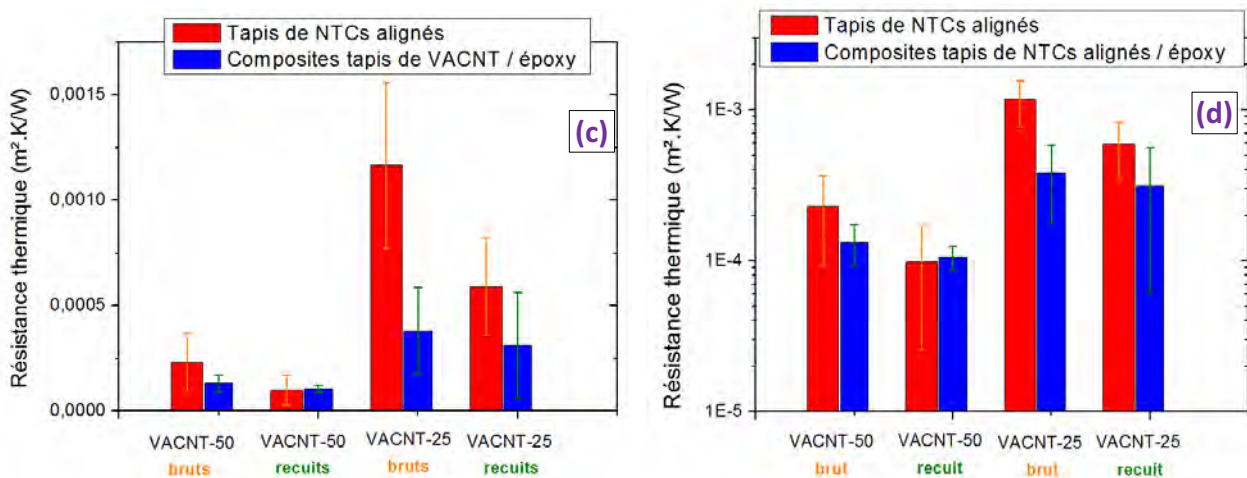
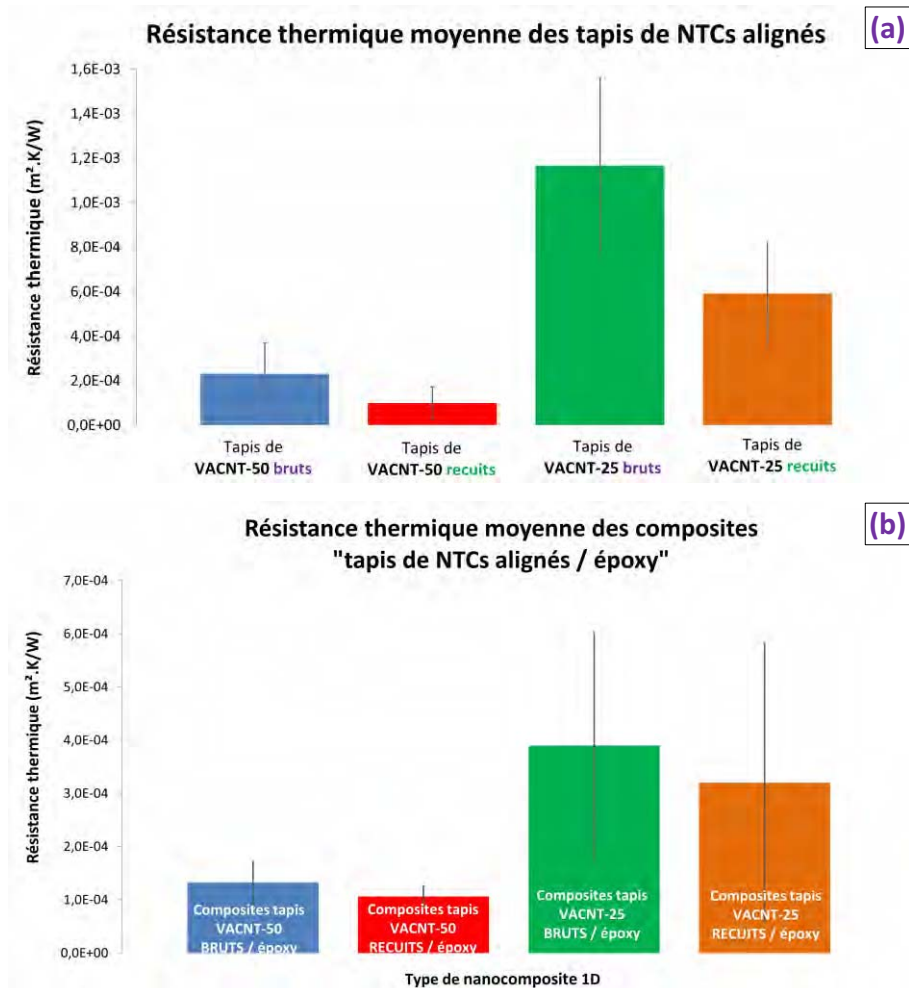
Tableau 6.12: Caractéristiques du système « SR 1710 Injection / SD 8822 » (système SICOMIN®) et des constituant pris séparément (données fabricant)

| Composé | Résine SR 1710 Injection | Durcisseur SD 8822 |
|--|--|--------------------|
| Viscosité à 20 °C (mPa/sec) | 1 700 ± 200 | 20 ± 5 |
| Masse volumique à 20°C (g/cm ³) | 1,15 ± 0,01 | 0,937 ± 0,01 |
| | Mélange (SR 1710 Injection / SD 8822 = 100 g/ 35 g) AVANT réticulation | |
| Viscosité à 20 °C (mPa/sec) | 500 ± 50 | |
| Cycle de cuisson préconisé | 16h00 à T = 60 °C (attente durant 20h00 à 20°C avant cuisson si épaisseur (préforme) > 3,0 mm) | |
| | Mélange (SR 1710 Injection / SD 8822 = 100 g/ 35 g) APRES réticulation | |
| Type de sollicitation mécanique | Traction | Flexion |
| Module élastique (GPa) | 3,68 | 3,72 |
| Résistance à la rupture (MPa) | 85 | 136 |
| Allongement à la rupture (%) | 3,1 | 7,3 |
| Température de transition vitreuse (°C) = Tg « onset » | 87 | |

Tableau 6.13: Caractéristiques du système RTM 6 monocomposant (données fabricant)

| | | |
|--|--|---------|
| Température de préchauffage (°C) | 80 | |
| Température d'injection (°C) | 120 | |
| Viscosité à 120 °C (mPa/sec) | 33 | |
| Pression recommandée sous la bâche (mbars) | 1 à 3 | |
| Cycle et température de cuisson préconisés (°C) | 120 min à T = 180 °C (montée à 1,0 °C/min) | |
| Température de transition vitreuse (°C) | 196 | |
| Masse volumique à 25 °C AVANT cuisson (g/cm ³) | 1,11 | |
| Masse volumique à 25 °C APRES cuisson (g/cm ³) | 1,14 | |
| Type de sollicitation mécanique (APRES réticulation) | Traction | Flexion |
| Module élastique (GPa) | 2,89 | 3,30 |
| Résistance à la rupture (MPa) | 75 | 132 |
| Allongement à la rupture (%) | 3,4 | Ø |
| Ténacité en mode 1 (ASTM E399) (J/m ²) | 168 | |

Annexe 15 : Histogrammes des résistances thermiques des différents types de tapis de VACNT secs et de nanocomposites 1D respectivement préparés



différents types de tapis de NTCs alignés préparés (avec leurs écarts-types respectifs) ; (a) Histogrammes représentant la valeur moyenne de la résistance thermique longitudinale des quatre différents types de composites 1D « tapis de NTCs alignés / époxy » préparés (avec leurs écarts-types respectifs) ; (c) et (d) Histogrammes comparatifs représentant la résistance thermique longitudinale moyenne (échelle normalisée et logarithmique) des différents types de tapis de NTCs alignés et de composites tapis de NTCs alignés / époxy (superposés deux à deux) ;

Références bibliographiques n°7:

- [Barber, 2004] : A. H. Barber, S. R. Cohen, H. D. Wagner, « Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes », *Physical Review Letters*, 92, 18, 186103, 2004
- [Baussaron, 2005] : Thèse de Loïc Baussaron, « Etude du mouillage partiel et de transfert de matière liquide-solide en réacteur à lit fixe arrosé », Institut National Polytechnique de Toulouse, 19/12/2005
- [Behr, 2010]: Michael J. Behr, E. Ashley Gaulding, K. Andre Mkhoyan and Eray S. Aydil, « Effect of hydrogen on catalyst nanoparticles in carbon nanotube growth », *Journal of Applied Physics* 108, 053303, 2010
- [Boyer, 2013] : Thèse de François Boyer, « Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbone: caractérisations mécanique et électrique », Université Toulouse III - Paul Sabatier, Génie Mécanique et Mécanique des Matériaux, 2013
- [Charon, 2012] : Thèse de doctorat d'Emeline Charon, « Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives : recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR », Université Paris-Sud XI Orsay (Discipline Sciences de la Terre), 2012
- [Eggli, 2008] : P. Eggli, « Angles de raccordement et énergie de surface », rapport-littérature technique (chimie) du LRCB, mars 2008
- [Handlin, 2013a] : Daniel Handlin, Itai Y. Stein, Roberto Guzman de Villoria, Hülya Cebeci, Ethan M. Parsons, Simona Socrate, Stephen Scotti, and Brian L. Wardle, « Three-dimensional elastic constitutive relations of aligned carbon nanotube architectures », *Journal of Applied Physics*, 114, 224310, 2013
- [Handlin, 2013b] : Daniel A. Handlin, « Three-dimensional constitutive relations of aligned carbon nanotube polymer composites », Master of Science, Department of Aeronautic & Astronautics, Massachusetts Institute Technology (MIT), 2013
- [Huard, 2014] : Mickael Huard, Florent Roussel, Stéphan Rouzière, Stéphanie Patel, Mathieu Pinault, Martine Mayne-L'Hermite, Pascale Launois, « Vertically Aligned Carbon Nanotube-Based Composite: Elaboration and Monitoring of the Nanotubes Alignment », *Journal of Applied Polymer*, 131, 1, 39730, 2014
- [Pinault, 2005c] : Thèse Mathieu Pinault, « Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosols : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques », Université Paris XI – UFR Scientifique d'Orsay, 2005
- [Raravikar, 2005] : Nachiket R. Raravikar, Linda S. Schadler, Aravind Vijayaraghavan, Yiping Zhao, Bingqing Wei and Pulickel M. Ajayan, « Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composite Films », *Chemical Material*, 17, 5, 975-983, 2005
- [Srisuwan, 2008] : Srisuwan Nakarin, « Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone », Institut National Polytechnique de Toulouse, 27 Juin 2008
- [Villeneuve, 2012]: C. Villeneuve, S. Pacchini, P. Boulanger, A. Brouzes, F. Roussel, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, and R. Plana, « Local current mapping of single vertically aligned multi-walled carbon nanotube in a polymer matrix », *Journal of Applied Physics* 112, 2012
- [Washburn, 1921] : Washburn E.W., *Physical Review* 17, 374, 1921

Résumé :

Les tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés sont des candidats potentiels pour des applications telles que les interconnexions ou les matériaux d'interface thermique. Ce travail de recherche porte sur la synthèse de tapis de nanotubes de carbone alignés selon le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'aérosols liquides, sur l'élaboration de nanocomposites constitués de différentes nuances de matrices époxy infiltrées au sein de ces tapis, ainsi que sur l'étude des propriétés mécaniques et thermiques longitudinales et transverses des tapis secs eux-mêmes et des nanocomposites 1D formés. Les conditions de synthèse permettent notamment de faire varier les caractéristiques des tapis telles que leur épaisseur, leur masse volumique, le diamètre externe moyen des nanotubes de carbone (NTC), l'espace intertube et la teneur volumique en NTC, alors que leur structure cristalline peut être modifiée par le biais d'un traitement thermique à haute température. L'objectif principal de ce travail consiste à démontrer et quantifier l'effet de certaines caractéristiques des tapis de nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques et thermiques des différents types de tapis et matériaux composites obtenus. Les deux méthodes d'imprégnation mises en oeuvre, voie liquide et infusion, conduisent à des tapis de NTC alignés denses avec un alignement des NTC conservé et une répartition homogène des NTC au sein du système époxy. La fraction volumique en NTC s'avère être le paramètre-clé permettant d'exacerber, dans la direction longitudinale aux NTC, les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites. Par ailleurs, les tapis de NTC et les nanocomposites voient leurs propriétés de conduction thermique longitudinale nettement exacerbées lorsque les NTC présentent une amélioration de leur structure cristalline. L'augmentation significative des performances apportées par les tapis de NTC verticalement alignés au sein de ces matériaux nanocomposites anisotropes par rapport aux matrices organiques non chargées est prometteuse et ouvre des pistes de réflexion visant à répondre aux nouvelles exigences de multifonctionnalité des secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatial.

Mots clés : nanotube de carbone alignés - tapis - nanocomposites 1D - matrice époxy - teneur volumique en NTC - structure cristalline - renforcement mécanique - conduction thermique

Abstract :

Vertically aligned carbon nanotube carpets are potential candidates for applications such as interconnections or thermal interface materials (TIMs). This research work deals with the synthesis of aligned carbon nanotube carpets from the aerosol assisted chemical vapour deposition (CVD) technique, with the elaboration of nanocomposites made of different grades of epoxy matrix infiltrated within these carpets, as well as the study of both longitudinal and transverse mechanical and thermal properties of dry carpets themselves and 1D-nanocomposites separately. The synthesis conditions notably enable to vary characteristics of the different carpets such as their thickness, their density, the mean external diameter of the carbon nanotubes (CNT), the intertube space and the CNT volume fraction, whereas their crystalline structure can be modified with a high temperature thermal treatment. The main goal of this work is to prove and quantify the effect of some of the characteristics of the carbon nanotubes carpets on both mechanical and thermal properties of the different kinds of CNT carpets and resulting composite materials. The two impregnation methods used, liquid way and infusion, lead to dense CNT carpets with a preserved alignment of the CNT and an homogeneous distribution of these latest within the epoxy system. The CNT volume content is evidenced as the key-parameter exacerbating the mechanical and thermal properties mainly in the longitudinal direction compared with the alignment axis of the CNTs. Moreover the mechanical and thermal conduction properties of the CNT carpets and the 1D-nanocomposites are clearly increased when the crystalline structure of the CNT is improved. The significant increasing of the properties brought by the vertically aligned CNT within these anisotropic 1D-nanocomposites compared with the only organic matrixes is promising and opens new pathways aiming to meet the latest specifications related to multifunctionality in fields such as aeronautics and aerospace.

Key words : aligned carbon nanotube - carpet - 1D-nanocomposites - epoxy matrix – CNT volume fraction – crystalline structure - mechanical reinforcement – thermal conduction